A. M. [illegible] 53050

Hommage de l'auteur

SUR LES PROGRÈS

DE LA

CRYOSCOPIE

OU

Etude du point de congélation des dissolutions

PAR

F.-M. RAOULT

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GRENOBLE

Extrait du *Bulletin de la Société de Statistique*
du département de l'Isère

GRENOBLE
IMPRIMERIE BREYNAT & Cie
5, rue Denfert-Rochereau, 5

1889

22900267156

SUR LES PROGRÈS

DE LA CRYOSCOPIE

SUR LES PROGRÈS

DE LA

CRYOSCOPIE

OU

Etude du point de congélation des dissolutions

PAR

F.-M. RAOULT

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE GRENOBLE

Extrait du *Bulletin de la Société de Statistique*
du département de l'Isère

GRENOBLE
IMPRIMERIE BREYNAT & Cie
5, rue Denfert-Rochereau, 5

1889

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY

Coll.	welMOmec
Call No.	pam
	400
	1889
	R24s

SUR LES PROGRÈS

DE LA

CRYOSCOPIE

OU

Etude du point de solidification des dissolutions

J'ai donné le nom de *Cryoscopie* (de χρύος, glace, et σκοπέω, j'examine) à l'étude des corps dissous, fondée sur l'observation de la température de congélation de leurs dissolutions. Cette expression, que j'ai employée pour la première fois, dans une communication à l'Académie des sciences en date du 22 juin 1885, est maintenant universellement adoptée et passée dans toutes les langues.

M. Debray, dans son *Rapport* (1) *sur un mémoire de M. Raoult*, intitulé « *Loi générale de congélation des dissolvants* », s'exprime ainsi au sujet de l'origine de cette science nouvelle, et de son état avant mes recherches :

« L'eau tenant en dissolution une matière saline quelconque, se congèle à une température plus basse que l'eau

(1) Debray : *Comptes rendus de l'Acad. des sciences* du 15 octobre 1883.

pure. Le fait était connu des physiciens du siècle dernier et, en 1788, un savant anglais, Blagden, démontrait que l'abaissement du point de congélation, produit par cette cause, était, dans beaucoup de cas, proportionnel à la quantité de matière dissoute.

« Depuis cette époque, d'autres expérimentateurs : Despretz, MM. Léon Dufour, Rudorff (1) et plus récemment M. de Coppet (2), dans leurs recherches sur le point de congélation des dissolutions salines saturées et la température de leur maximum de densité, ont vérifié incidemment la loi de Blagden ; et M. Rudorff a même expliqué certaines anomalies de cette loi par cette circonstance que les substances salines dissoutes dans l'eau y sont, les unes à l'état anhydre, les autres à l'état d'hydrates. En considérant l'eau d'hydratation de ces dernières comme faisant partie intégrante de la substance dissoute, l'abaissement de température qu'elles produisent devient, en effet, très sensiblement proportionnel au poids de la matière en dissolution.

« C'est aussi la conclusion de M. de Coppet ; seulement, dans certains cas, il faut, d'après lui, admettre que le sel hydraté est partiellement décomposé dans la liqueur; en d'autres termes, qu'il se dissocie dans le liquide, de sorte que la dissolution peut contenir à la fois du sel anhydre et hydraté. C'est pour ces matières salines seulement que la loi de Blagden paraît en défaut ; elle se vérifie très exactement pour les sels anhydres et les hydrates stables, et fournit par conséquent un moyen d'étudier la dissociation des hydrates décomposables.

---

(1) Rudorff : *Poggendorff's annalen,* t. cxiv et cxvi, 1862.

(2) De Coppet : *Annales de chimie et de physique,* 4e série, t. xxv et xxvi, 1871-1872.

Nous n'avons pas à nous étendre sur cette partie du travail de M. de Coppet; nous nous bornons à constater la généralité de la loi de Blagden pour les matières indécomposables par l'eau.

« Si l'on se sert de cette loi pour calculer l'abaissement de la température de congélation d'une solution aqueuse contenant un poids d'une substance égal à son poids atomique, on trouve, comme M. de Coppet l'a fait remarquer, que cet abaissement est le même pour les substances salines de même composition chimique. Ainsi, les chlorures de potassium et d'ammonium, bromures et iodures, dissous dans une même quantité d'eau, sous leurs poids atomiques respectifs, donnent des solutions qui se congèlent sensiblement à une même température, inférieure d'un même nombre de degrés à la température normale de congélation de l'eau. Les abaissements produits par les poids atomiques de ces chlorures, que M. de Coppet appelle *abaissements atomiques*, varient de 3°,36 à 3°,52 ; pour les azotates de potasse et de soude, les retards sont de 2°,46 et 2°,70 ; ils sont donc sensiblement les mêmes pour les substances d'un même groupe.

« On voit que le phénomène du retard à la congélation a déjà donné lieu à des recherches importantes, mais trop particulières cependant pour conduire à une loi générale. L'eau a été jusqu'ici le seul dissolvant étudié, et aucune expérience suivie n'a été tentée sur le groupe si considérable des matières organiques ; les matières salines, seules, ont été examinées au point de vue qui nous occupe. Le savant professeur de chimie de la Faculté de Grenoble, M. Raoult, a entrepris de combler, dans la mesure du possible, une lacune aussi considérable..... »

Mes recherches sur la congélation des dissolvants, commencées en 1878, ont été continuées sans interruption jusqu'en 1886, suivant un plan arrêté d'avance.

Pour donner une idée sommaire de l'ordre que j'ai suivi et des résultats que j'ai obtenus, il me suffira d'énoncer les titres des communications que j'ai faites à l'Académie des sciences sur ce sujet.

1° *Sur la tension de vapeur et sur le point de congélation des solutions salines* (Comptes rendus du 22 juillet 1878).

2° *Sur le point de congélation des mélanges alcooliques* (Comptes rendus du 12 avril 1880).

3° *Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques* (Comptes rendus du 5 juin 1882).

4° *Loi de congélation des solutions benzéniques des substances neutres* (Comptes rendus du 24 juillet 1882).

5° *Loi générale de congélation des dissolvants* (Comptes rendus du 27 novembre 1882).

6° *Recherches sur le partage des acides et des bases en dissolution, par la méthode de congélation des dissolvants* (Comptes rendus du 26 février 1883).

7° *Sur le point de congélation des dissolutions acides* (Comptes rendus du 4 juin 1883).

8° *Sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions des sels alcalins* (Comptes rendus du 25 février 1884).

9° *Sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions des sels des métaux biatomiques* (Comptes rendus du 28 avril 1884).

10° *Sur le point de congélation des dissolutions salines* (Comptes rendus du 18 août 1884).

11° *Action de l'eau sur les sels doubles* (Comptes rendus du 24 novembre 1884).

12° *Influence de la dilution sur le coefficient d'abaissement du point de congélation des corps dissous dans l'eau* (Comptes rendus du 13 avril 1885).

13° *Sur les abaissements moléculaires limites de congélation des corps dissous dans l'eau* (Comptes rendus du 22 juin 1885).

14° *Application de la Cryoscopie à la détermination des poids moléculaires* (Comptes rendus du 23 novembre 1885).

15° *Extension de la loi générale de solidification au thymol et à la naphtaline* (Comptes rendus du 7 juin 1886).

A partir de 1886, j'ai abandonné ce sujet, qui me paraissait suffisamment élucidé et, dès lors, dans tous les pays, beaucoup d'expérimentateurs et plusieurs géomètres s'en sont occupés à leur tour. Leurs travaux, qui forment déjà un ensemble considérable, ont confirmé, sur tous les points, l'entière exactitude de mes résultats et donné à la *Cryoscopie* un caractère absolument classique. Ils seront indiqués plus loin.

Généralités. — Lorsqu'on refroidit une dissolution étendue, assez fortement pour y déterminer un commencement de congélation, on remarque tout d'abord que la partie qui se solidifie la première est constituée par le dissolvant pur, quel que soit d'ailleurs ce dissolvant. Peut-être n'en est-il pas tout à fait ainsi dans les dissolutions concentrées ; mais dans les dissolutions étendues, le fait est tout à fait hors de doute. C'est, en effet, le principe de la méthode de *Congélation fractionnée*, aujourd'hui bien connue des chimistes, et qui seule permet d'obtenir à l'état de pureté absolue divers corps liquides facilement solidifiables, fréquemment employés comme dissolvants dans mes recherches, tels que la benzine et l'acide acétique.

Une autre remarque, qu'il importe également de rapporter dès le début, bien qu'elle résulte de l'ensemble de mes observations, c'est que le point où la congélation

commence est inférieur à celui du dissolvant pur. Quelque soit le dissolvant employé, que ce soit de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique, de la benzine, de la nitrobenzine, du bibromure d'Ethylène, du phénol, du thymol ou de la naphtaline; que le corps dissous soit acide, basique ou neutre, solide, liquide ou gazeux, le point de congélation de la dissolution est toujours plus bas que celui du dissolvant. La température du nitrate de potasse fondu est abaissée lorsqu'on y dissout une petite quantité de nitrate de soude; celle du nitrate de soude l'est également lorsqu'on y mêle un peu de nitrate de potasse. Le point de solidification du plomb fondu est abaissé lorsqu'on y dissout un peu de zinc, d'étain, d'antimoine, de bismuth, de cuivre, d'argent; celui de l'étain l'est aussi lorsqu'on y dissout un métal quelconque, de nature différente. Après avoir constaté tous ces faits, je me suis cru autorisé à formuler le principe suivant :

Tout corps, solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification (1).

Cette loi ne souffre aucune exception.

La solidification ou congélation des substances définies liquides est, comme on sait, soumise à la loi suivante : « La solidification a lieu à une température fixe pour chaque substance; à partir du moment où la solidification commence jusqu'à ce qu'elle soit complète, la température reste la même. » Cette loi, on ne saurait trop le répéter, ne s'applique qu'aux corps simples et aux composés définis parfaitement purs. Pour les corps impurs liquides, c'est-à-dire pour les dissolutions, les lois de la solidification sont

(1) Raoult : *Comptes rendus* du 27 novembre 1882.

et doivent nécessairement être différentes. Dans de tels mélanges, en effet, la partie qui se solidifie la première est constituée par le dissolvant pur ; il en résulte que la partie qui reste liquide devient plus concentrée et, par conséquent, que son point de congélation s'abaisse à mesure que la solidification fait des progrès. Quand on réchauffe un tel mélange après sa solidification complète, les mêmes phénomènes se reproduisent dans un ordre inverse, et la température s'élève graduellement depuis le commencement de la fusion jusqu'à la fin. L'expérience montre qu'il en est toujours ainsi. De là découlent les règles suivantes, qui sont directement applicables à la vérification de la pureté des corps.

Entre deux échantillons d'un même corps, le plus pur est celui dont la solidification commence à la température la plus élevée (1).

Si un corps liquide est pur, sa température reste constante tout le temps que dure sa solidification; s'il est impur, sa température baisse depuis le commencement de la solidification jusqu'à la fin (2).

Point de congélation; comment on le détermine. — D'après cela, la température à laquelle la congélation d'une dissolution *commence* est seule fixe, et c'est elle qu'il faut prendre pour son *point de congélation*.

M. Rüdorff a déterminé les points de solidification, ainsi définis, pour plusieurs dissolutions salines, par un procédé que tous les expérimentateurs ont suivi après lui (3).

---

(1) Raoult : *Ann. de chimie et de physique*, 6e sér., t. II, 1884.

(2) Raoult : *Conférence faite à la Société chimique de Paris* le 5 mai 1886.

(3) Rudorff : *Poggendorff's annalen*, t. CXIV et CXVI; 1862.

Il consiste à abaisser progressivement la température de quelques dixièmes de degré au-dessous de celle où, d'après une expérience préalable, la liqueur commence à se congeler lorsqu'on la place dans un mélange réfrigérant; puis à provoquer la solidification de l'eau par l'addition d'un cristal de neige. Le mercure du thermomètre monte peu à peu et se fixe au point réel de solidification.

C'est ce procédé que j'ai employé à mon tour; mais j'y ai apporté divers perfectionnements qui permettent de régler le refroidissement, d'agiter continuellement le liquide, d'observer le thermomètre au moyen d'un viseur, et d'arriver ainsi à une précision notablement plus grande que mes devanciers. Les appareils dont j'ai fait usage sont d'ailleurs différents suivant que le dissolvant se solidifie à une température basse ou élevée et qu'il est ou non altérable à l'air. Cependant ils présentent tous des dispositions communes que je vais indiquer d'abord. La dissolution, préparée et titrée d'avance, est versée dans une éprouvette en verre A (planche I), fixée verticalement dans une enceinte L à température relativement basse, et où elle se refroidit par rayonnement. On suspend au milieu du liquide un thermomètre C très sensible, observé au moyen d'une lunette; enfin on agite continuellement ce liquide à l'aide d'un agitateur D en platine, animé d'un mouvement automatique. Le refroidissement doit être très lent et ne pas excéder 1 degré en 5 minutes. Dans ces conditions, la surfusion se produit toujours. Lorsque la dissolution est descendue de quelques dixièmes de degré au-dessous de son point de congélation, déterminé approximativement par une expérience préliminaire, on fait cesser la surfusion au moyen d'une parcelle du même liquide préalablement solidifié dans un tube à essai J. Aussitôt le thermomètre remonte et s'arrête en un point où il reste absolument fixe pendant plusieurs minutes; après quoi il descend lente-

ment. La température atteinte par le thermomètre dans sa marche ascendante est le point de congélation de la dissolution.

En opérant sur 120 centimètres cubes de dissolution, on arrive aisément à une approximation de $\frac{1}{200}$ de degré. Il est un peu plus difficile d'obtenir autant de précision quand on opère sur de moindres quantités de liquide, mais on y réussit cependant en diminuant la masse du thermomètre et en augmentant encore la lenteur du refroidissement. J'ai pu obtenir ainsi des résultats très exacts en expérimentant sur 40 centimètres cubes seulement. Dans ces derniers temps même, divers chimistes ont cru pouvoir opérer sur 15 centimètres cubes (1) ou simplement sur 8 centimètres cubes (2) de dissolution; mais, à moins de nécessité, je ne crois pas qu'on doive expérimenter sur d'aussi faibles quantités de liquide. Alors, en effet, la quantité de glace qui doit se former pour réchauffer le thermomètre et l'agitateur jusqu'au point de solidification, cesse d'être négligeable par rapport à la masse totale du liquide; de sorte que le résultat obtenu se rapporte à une dissolution sensiblement plus concentrée que la liqueur primitive.

Les dimensions du thermomètre doivent être en rapport avec celles de l'éprouvette A contenant le liquide à congeler. La tige doit comprendre 25 degrés, au plus, et chaque degré doit être divisé en 20 parties, au moins. Pour les usages ordinaires, il suffit que le thermomètre marque de — 5° à + 20°. Le réservoir doit avoir environ 5 millimètres de diamètre et sa tige une longueur de 45 centi-

---

(1) Beckmann : *Zeitschrift für physikalische chemie,* 1888; p. 638 à 743.

(2) Eykman : *Zeitschrift für physikalische chemie,* 1888, p. 964.

mètres. Comme, avec un peu d'habitude, on arrive à apprécier très exactement un dixième de division, on peut, à l'aide d'un tel instrument, déterminer les points de congélation à $\frac{1}{200}$ de degré près, ce qui est très suffisant.

Quand on opère comme je l'ai dit, la glace, dès qu'on fait cesser la surfusion, se produit au milieu de la masse liquide sous la forme de paillettes brillantes, qui s'agitent dans tous les sens. Si l'on opère sans précautions, si l'agitation est insuffisante et le refroidissement trop rapide, la glace se forme au contact des parois intérieures de l'éprouvette A et y forme un étui compact. Cet accident se produit surtout avec les dissolutions excessivement étendues et avec les dissolvants purs. Quand il a lieu, l'expérience est manquée et il faut la recommencer.

Appareil pour les dissolutions qui se solidifient à basse température. — Pour les dissolutions qui se solidifient à basse température et qui ne s'altèrent pas à l'air, comme les dissolutions faites dans l'eau et dans la benzine, par exemple, j'emploie l'appareil figuré *planche 1.*

A Eprouvette en verre contenant la dissolution dont on veut déterminer le point de congélation.

B Vase cylindrique en cuivre épais, à peine plus large que A et reposant, par son bord supérieur, sur l'anneau d'un support F. L'intervalle entre A et B est rempli d'une dissolution de chlorure de calcium. L'éprouvette A est maintenue en place par un petit coin en bois, enfoncé dans cet intervalle et non représenté dans le dessin.

C Thermomètre très sensible, fixé au milieu de l'éprouvette A par la pince G du support H. Ce thermomètre est observé au moyen d'un viseur à colonne non représenté sur la figure.

D Agitateur en platine suspendu à un levier EE auquel un

moteur à poids communique un mouvement d'oscillation de haut en bas. Il fait une oscillation par seconde à peu près.

H Support robuste fixé à une table spéciale massive I.

M Marmite contenant un mélange réfrigérant. Elle est munie d'un tuyau de vidange N.

L Vase *vide* en cuivre verni, à peine plus large que le vase B et lesté par de la grenaille de plomb K.

J Tube à essai renfermant une trace du liquide à congeler et un fil de platine pour en prélever des parcelles.

P Plateau de bois supporté par une vis V et qui monte et descend, sans tourner, lorsqu'on manœuvre l'écrou à manettes Q. Un arrêt fixé dans la pièce R s'engage dans une rainure creusée dans la vis V parallèlement à l'axe et l'empêche de tourner.

Comme les vases A, B et L s'emboîtent l'un dans l'autre, les dimensions du premier déterminent celles des deux autres.

Grâce à ces dispositions, le refroidissement de la dissolution étudiée est toujours lent, puisqu'il n'a lieu que par rayonnement, et on peut le ralentir autant qu'on le veut en descendant le mélange réfrigérant.

Cet appareil a paru un peu trop compliqué et volumineux à diverses personnes, et quelques chimistes (Auwers, Beckman, Eykman...) l'ont simplifié. La simplification consiste généralement à supprimer le support à vis du mélange réfrigérant et à fixer le thermomètre au moyen d'un bouchon percé, placé sur l'ouverture de l'éprouvette cryoscopique.

A cette occasion, je crois utile d'expliquer les raisons du dispositif que j'emploie :

1° Le thermomètre est fixe, pour qu'on puisse l'observer à loisir au moyen d'une lunette ; il est porté par un

support indépendant, et non par un bouchon, pour que l'éprouvette cryoscopique puisse être ouverte facilement, sans déranger l'appareil, en vue d'y introduire successivement différentes quantités de matière.

2° Le mélange réfrigérant est mobile et peut monter ou descendre à volonté, pour que, sans rien déranger dans l'appareil, on puisse soumettre l'éprouvette cryoscopique à son influence ou l'y soustraire tout à fait. Cela permet d'effectuer successivement, et sans peine, différentes expériences sur un même liquide qu'on fait alternativement geler et dégeler.

Dispositif pour les dissolutions qui se solidifient à température élevée. — Je me suis servi de l'appareil suivant pour mesurer le point de solidification des dissolutions qui, comme celles qui sont faites à l'aide du thymol ou de la naphtaline en fusion, se solidifient à une température supérieure à la température ambiante (*planche II*).

Il se compose de deux vases cylindriques en verre U et V, munis chacun de deux tubulures, situées du même côté, l'une en haut, l'autre en bas. Les deux tubulures supérieures d'une part, et les deux tubulures inférieures, d'autre part, sont mises en communication par des tubes de caoutchouc gros et courts. Les vases U et V étant remplis d'eau, on chauffe le vase V au moyen d'une lampe. Il s'établit alors dans le vase U un courant descendant de liquide chaud, dont on peut diminuer la vitesse en obstruant plus ou moins l'une des tubulures supérieures, et la température s'y élève ainsi autant qu'on le désire. Le vase U est muni d'un couvercle percé d'un trou central, dans lequel s'engage une large éprouvette en verre, qui descend jusqu'au bas. Dans cette éprouvette, qui fait fonction de moufle, on suspend, sans l'intermédiaire d'aucun liquide, l'éprouvette A qui renferme la dissolution à solidifier et on l'y maintient en place au moyen d'un bouchon

de liège annulaire. Quant au thermomètre cryoscopique, on le fixe au milieu de la dissolution, au moyen d'un bouchon mis sur l'ouverture de l'éprouvette A. Ce bouchon est muni de trois ouvertures : une première au centre, pour la tige du thermomètre, une seconde pour la tige de l'agitateur, une troisième pour l'introduction de l'*amorce* destinée à faire cesser la surfusion.

Pour empêcher la dissolution de se solidifier par la surface et de former des stalactites sur la tige de l'agitateur, on donne l'éprouvette A, qui contient le liquide à solidifier, une longueur suffisante pour que ce liquide n'y occupe pas tout à fait la moitié de la partie chauffée.

Il est bon que la tige du thermomètre soit assez longue pour que les lectures puissent se faire en dehors de l'éprouvette A. Mais alors l'erreur résultant de l'incomplète immersion de la tige cesse d'être négligeable et il faut la corriger par la méthode de Regnault. Il faut surtout, dans les expériences comparatives, s'attacher à rendre la température de la tige constamment la même, autant que possible.

Une circonstance qui rend particulièrement délicate la mesure exacte des températures notablement supérieures à la température ordinaire, c'est l'abaissement momentané du zéro, qui se produit quand un thermomètre est chauffé quelque temps à des températures qui s'approchent de 100 degrés. Cet abaissement, qui est plus ou moins considérable et plus ou moins rapide, suivant les cas, atteint souvent plusieurs dixièmes de degré et ne s'arrête guère qu'après une heure de chauffage. Lorsque le thermomètre est ensuite abandonné à la température ordinaire, le réservoir reprend peu à peu ses dimensions premières ; mais il lui faut ordinairement, pour cela, plus de quinze jours. Pour éviter ce déplacement continuel du zéro, je con-

serve le thermomètre dans une étuve chauffée au point de fusion du dissolvant employé et je ne l'en retire que pendant le temps strictement nécessaire aux expériences.

On voit, par cet exposé des méthodes, que la mesure exacte des points de solidification présente beaucoup de difficultés pour les liquides qui fondent notablement au-dessus de la température ordinaire ; mais que, par contre, elle est extrêmement facile pour les liquides qui, comme l'eau, la benzine, l'acide acétique, se congèlent à une température qui n'est pas très différente de celle de l'air. Dans ce dernier cas, le point de congélation peut, sans correction aucune, être déterminé à 1/200 de degré près.

Application de la cryoscopie à l'analyse chimique. — Puisque le point de congélation peut être obtenu si exactement pour les liquides facilement solidifiables, la première idée qui se présente à l'esprit est d'en profiter pour caractériser les dissolutions ordinaires, comme on a coutume de le faire au moyen de leur densité. Des tables dressées par M. Rüdorff, par M. de Coppet et par moi-même (1) donnent les points de congélation d'un très grand nombre de dissolutions aqueuses. Il suffirait de les mettre à profit pour connaître la proportion d'un corps dissous dont on connaît la nature. La question pourrait même être renversée et l'on pourrait se proposer, connaissant la proportion de substance dissoute dans l'eau, d'en déterminer la nature.

L'abaissement du point de congélation et la densité ne variant pas du tout de la même manière avec le degré de concentration et avec la nature du corps dissous, la mesure

---

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique*, 5e sér., t. xx; 1880.

de l'une ne ferait pas double emploi avec celle de l'autre ; leur considération simultanée donnerait sur la nature et le titre des dissolutions des indications très étendues et qu'on demanderait en vain à une méthode physique unique, quelle qu'elle fût. C'est ainsi qu'on pourrait caractériser et vérifier, avec une sûreté inconnue jusqu'ici, certaines boissons alimentaires, telles que le vin, le lait, le vinaigre, etc.

Malgré ces avantages, l'application de la *Cryoscopie* à l'analyse chimique ne saurait entrer, dès aujourd'hui, dans la pratique courante des laboratoires, à cause de la difficulté de produire économiquement le froid nécessaire; mais elle y pénètrera certainement le jour où cet obstacle sera levé.

Abaissement du point de congélation. — *L'abaissement du point de congélation* d'une dissolution est la différence entre le point de congélation de cette dissolution et celui du dissolvant pur. Pour éviter les erreurs provenant du déplacement du zéro et de l'incomplète immersion de la tige du thermomètre, etc., il importe que ces points de congélation soient déterminés de la même manière, c'est-à-dire avec le même appareil, le même thermomètre et à peu d'instants d'intervalle. Moyennant cette précaution, l'abaissement du point de congélation peut, comme le point de congélation lui-même, être obtenu avec une exactitude très grande, au moins pour les liquides qui, comme l'eau, la benzine, l'acide acétique, se congèlent à des températures peu différentes de la température ordinaire, et l'approximation est alors de $\frac{1}{100}$ au moins.

Coefficients d'abaissement. — Si le corps dissous existe dans la dissolution à l'*état anhydre*, c'est-à-dire non combiné avec le dissolvant; si, de plus, il n'est ni décomposé ni condensé, l'abaissement C du point de congélation doit être proportionnel au poids P de substance, prise à l'état *anhydre*, qui existe en dissolution dans 100 de dissolvant.

Blagden et, plus tard, Rüdorff ont montré qu'il en est réellement ainsi, du moins entre certaines limites de température et de concentration, pour plusieurs sels en dissolution dans l'eau. Dans ce cas, si l'on représente par A le *coefficient d'abaissement* du corps considéré, c'est-à-dire l'abaissement produit par un gramme de ce corps, introduit à l'état *anhydre* dans 100 grammes de dissolvant, on a $C = A \times P$; par suite, le coefficient d'abaissement A est donné par la formule

$$A = \frac{C}{P}$$

Il n'en est plus de même si le corps existe en dissolution à l'état de combinaison avec une ou plusieurs molécules de dissolvant, ou si sa constitution change avec le degré de concentration. Alors le quotient $\frac{C}{P}$ ne représente plus le coefficient d'abaissement vrai, et il cesse d'être constant. Ce n'en est pas moins une quantité très importante, puisqu'elle peut seule être donnée par l'expérience directe. Dans ce qui suit, je la désignerai sous le nom de *coefficient apparent* et je la représenterai par $\frac{C.}{P}$

Etude du point de congélation des dissolutions faites dans l'eau.

J'ai déterminé les coefficients d'abaissement d'une foule de composés de nature minérale et de nature organique, dissous dans l'eau (1). Les résultats sont trop nombreux pour être rapportés ici, mais on pourra s'en faire une idée

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique*, 5e sér., t. xx, xxviii ; 6e sér., t. ii, iv, viii ; 1880 à 1886.

par les courbes de la *planche III*, qui en représente quelques-uns. Les courbes des coefficients apparents, qui y sont tracées, correspondent aux températures comprises entre zéro et — 4 degrés. Elle ont été obtenues en prenant pour abscisses les abaissements C du point de congélation, et pour ordonnées, les coefficients d'abaissement apparents $\frac{C}{P}$. Connaissant l'abaissement de congélation C d'une dissolution, il est aisé, à l'aide de la courbe qui s'y rapporte, de trouver la valeur de $\frac{C}{P}$ correspondante et, par conséquent, de déterminer P, c'est-à-dire le poids de substance anhydre existant dans 100 grammes de dissolvant.

Loi des mélanges. Son application aux études de statique chimique. — Ces courbes peuvent servir, dans certains cas, à déterminer les proportions relatives de divers corps existant dans une même dissolution. Il suffit, pour cela, de s'appuyer sur la loi suivante, que j'ai établie par des expériences variées et nombreuses :

Lorsque plusieurs corps, sans action chimique l'un sur l'autre, sont dissous dans le même liquide, l'abaissement du point de congélation de ce liquide est la somme des abaissements que chacun de ces corps produirait isolément à la température de congélation du mélange, s'il existait seul dans la même quantité de dissolvant (1).

Il en résulte que, si l'on désigne par C l'abaissement du point de congélation du mélange; par A_1, A_2, A_3..... les coefficients d'abaissement apparents qui, pour les différentes substances mélangées, correspondent à cet abaisse-

(1) Raoult : *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6e sér., t. II; 1884.

ment C; par P_1, P_2, P_3..... les quantités respectives de ces substances dissoutes dans 100 d'eau, à l'état anhydre, on a :

$$A_1 P_1 + A_2 P_2 + A_3 P_3 + \ldots\ldots = C;$$

Les résultats du calcul et de l'expérience s'accordent à $\frac{1}{70}$ près, en général (1).

Cette loi peut être appliquée de différentes manières aux recherches de statique chimique. Je vais montrer, par exemple, comment elle peut servir à déterminer l'action mutuelle de deux sels dissous, lorsqu'il n'y a formation d'aucun précipité.

Supposons que P_1 représente l'équivalent d'un sel et P_2 l'équivalent d'un autre sel, différent du premier par l'acide et par la base. Dissolvons simultanément P_1 et P_2 dans 100 grammes d'eau. Par l'échange de leurs acides et de leurs bases, il peut se produire une certaine quantité de deux autres sels dont nous représentons les équivalents par P_3 et P_4, et que nous supposerons complètement solubles. Quatre sels, à la suite de cette réaction, peuvent donc exister dans la dissolution ; il s'agit d'en déterminer les proportions.

Si x est la fraction d'équivalent des sels P_1 et P_2 qui subsiste dans la dissolution, $1 - x$ est nécessairement la fraction d'équivalent des sels P_3 et P_4 qui s'y trouvent en même temps.

L'abaissement partiel produit par la fraction d'équivalent x des sels P_1 et P_2 est, d'après ce que nous venons de dire :

$$x\,(A_1 P_1 + A_2 P_2).$$

---

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Phys.*, 6e sér., t. II; 1884.

L'abaissement partiel, produit par la fraction d'équivalent $(1 - x)$ des sels P_3 et P_4 est, de même :

$$(1 - x)(A_3 P_3 + A_4 P_4).$$

Or, d'après la loi précédente, l'abaissement total C est la somme de ces abaissements partiels ; on a donc :

$$x(A_1 P_1 + A_2 P_2) + (1 - x)(A_3 P_3 + A_4 P_4) = C.$$

Dans cette équation, C est donné par l'expérience. Les courbes des coefficients d'abaissement apparents des quatre sels considérés ayant été préalablement construites, les coefficients d'abaissement apparents A_1, A_2, A_3, A_4, correspondant à l'abaissement C, sont connus. Les équivalents P_1, P_2, P_3, P_4 des quatre sels considérés le sont également. La quantité x est donc la seule inconnue, et il est aisé de la calculer.

Comme exemple, proposons-nous de rechercher ce qui arrive, lorsqu'on fait agir un équivalent d'*acide chlorhydrique* sur un équivalent d'*acétate de soude*, en présence de deux litres d'eau (1).

Dans ce cas, l'expérience donne $C = 2^{\circ},742$.

On a d'ailleurs :

Pour NaCl : $P_4 = 58,5$ et $A_4 = 0,290$ d'où $A_4 P_4 = 1,697$;
Pour $HO, C^4H^3O^3$: $P_3 = 60$ $A_3 = 0,155$ d'où $A_3 P_3 = 0,930$;
Pour $NaO, C^4H^3O^3$: $P_2 = 82$ $A_2 = 0,225$ d'où $A_2 P_2 = 1,845$;
Pour HCl : $P_1 = 36,5$ $A_1 = 0,515$ d'où $A_1 P_1 = 1,879$;

---

(1) Raoult : *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 26 février 1883.

Il en résulte :

$$x\,(1{,}879 + 1{,}845) + (1 - x)\,(0{,}930 + 1{,}697) = 2{,}742,$$

d'où l'on tire :

$$x = 0{,}104.$$

C'est-à-dire, qu'après réaction, il ne reste plus que 104 millièmes de l'acétate de soude et de l'acide chlorhydrique primitivement introduits dans le liquide ; les 896 autres millièmes s'étant transformés en chlorure de sodium et acide acétique libre.

Pour que l'on puisse absolument compter sur l'exactitude des résultats ainsi obtenus, il faut s'être assuré, par des expériences spéciales, que les sels de même genre et de même espèce en présence sont sans action chimique l'un sur l'autre, c'est à-dire que l'abaissement du point de congélation de leur mélange est exactement la somme des abaissements que chacun d'eux produirait isolément *à la même température*. A cette condition, la méthode est très sûre. Elle est en même temps très générale.

J'ai recherché, par ce procédé, comment une base se partage entre deux acides ou un acide entre deux bases, et comment se fait la répartition des acides et des bases dans les mélanges salins qui ne donnent lieu à aucun précipité (1). La plupart des résultats sont conformes à ceux que M. Berthelot a découverts par l'emploi des méthodes calorimétriques ; les autres sont prévus par la théorie thermique de ce savant (2).

---

(1) Raoult : *Comptes rendus*, 26 février 1883.
(2) M. Berthelot : *Mécanique chimique*, t. II, livre V.

J'ai également appliqué cette méthode à l'étude de l'action que l'eau exerce sur les sels doubles et j'ai reconnu ce qui suit : les aluns, les sulfates doubles et les chlorures doubles des bases magnésiennes sont complètement décomposés par l'eau en leurs sels générateurs ; le chlorure, l'iodure, le cyanure double de mercure et de potassium ne le sont que partiellement ; le cyanure double d'argent et de potassium ne l'est pas du tout (1).

Enfin, par le même moyen, j'ai étudié l'état de l'acide paratartrique et des paratartrates dans les dissolutions aqueuses. J'ai reconnu ainsi que ces corps, dès que les dissolutions sont quelque peu étendues, sont *complètement* décomposés en acides tartriques et en tartrates droit et gauche (2).

On pourrait, par la même méthode, étudier l'action de l'eau sur les sels simples ; l'action mutuelle des acides, des alcools et des éthers hors du contact de l'eau, en employant la benzine comme dissolvant ; bref, on pourrait ainsi élucider une multitude de questions de statique chimique importantes, dont l'étude n'a pas encore été abordée, faute d'un procédé convenable.

Jusqu'à présent, aucun savant ne m'a suivi dans cette voie ; mais je suis convaincu que les chimistes qui voudront s'y engager récolteront une ample moisson de faits nouveaux et intéressants.

Etat des corps en dissolution dans l'eau. — L'étude de la forme des courbes des *coefficients d'abaissement apparents* des corps dissous dans l'eau (*planche III*) suffit, à elle seule, pour donner des indications sur leur état dans

---

(1) Raoult : *Comptes rendus*, 24 novembre 1884.

(2) Raoult : *Zeitschrift für physikalische chemie*, 1887 ; p. 186 à 190.

les dissolutions. Elles ressemblent toutes, plus ou moins, à des arcs d'hyperbole tournant leur convexité du côté de l'axe des abscisses, et l'on peut y distinguer deux parties : une première partie qui est curviligne et une seconde qui est sensiblement rectiligne.

Cette forme indique que le coefficient d'abaissement apparent $\frac{C}{P}$, après avoir subi une diminution exceptionnellement rapide, à mesure que le degré de concentration devient plus grand (1), atteint une valeur constante ou varie suivant une loi simple ; et c'est, à partir de ce moment, que la ligne des coefficients d'abaissement apparents se confond sensiblement avec une droite. Cette droite peut rester parallèle à l'axe des abscisses ou s'en rapprocher quand le corps existe en dissolution à l'état anhydre ; elle s'en écarte toujours si le corps existe en dissolution à l'état hydraté.

Cette dernière proposition, qui est très importante, a besoin d'être démontrée. Supposons donc qu'un poids P de corps anhydre, introduit dans 100 grammes d'eau, se combine d'abord avec un poids p d'eau, pour former un hydrate défini, et que cet hydrate se dissolve ensuite. Le poids de l'hydrate dissous devient $P + p$ et celui de l'eau dissolvante $100 - p$. Le poids de l'hydrate dissous dans 100 grammes d'eau est donc :

$$\frac{(P + p)\,100}{100 - p}.$$

Si l'on continue à désigner par C l'abaissement du point

(1) Raoult : *Comptes rendus*, 13 avril 1885;
Arrhenius : *Académie des sciences de Stockholm*, 8 juin et 9 novembre 1887.

de congélation, le coefficient d'abaissement véritable K du corps (c'est-à-dire l'abaissement qui serait produit par 1 gramme de son hydrate dissous dans 100 grammes d'eau) est :

$$\frac{C}{\frac{(P + p)\ 100}{100 - p}} = K,$$

expression dans laquelle K est une quantité constante, d'après la loi de Blagden convenablement interprétée. On tire de là :

$$\frac{C}{P} = \frac{p}{100P} \times C + K\left(\frac{p}{P} + 1\right)$$

C'est l'équation d'une droite qui s'écarte de l'axe des abscisses.

On peut remarquer que la tangente de l'angle que fait cette droite avec l'axe des abscisses est égale à $\frac{p}{100P}$ c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au poids d'eau combinée avec un gramme de substance anhydre, dans l'hydrate dissous. Ce fait peut être mis à profit pour calculer l'état d'hydratation des corps dans leurs dissolutions aqueuses. C'est ce qu'ont fait M. Rüdorff (1) et M. de Coppet (2) pour un assez grand nombre de sels. Ils ont ainsi trouvé que les sels dissous dans l'eau présentent souvent le même état d'hydratation que ceux qui cristallisent vers zéro, par le refroidissement, de ces mêmes dissolutions ; mais que, parfois, ils sont moins hydratés.

---

(1) Rudorf : *Annales de Poggendorff*, t. cxiv et cxvi ; 1862.

(2) De Coppet : *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. xxiii, xxv et xxvi ; 1872.

Dernière remarque : dans la grande majorité des cas, la ligne des coefficients d'abaissement est sensiblement droite, depuis $C = 0^\circ,5$ à $C = 4^\circ$ et au-delà. Comme les degrés de concentration correspondants varient à peu près de $\frac{1}{4}$ de molécule à 1 molécule par litre, il en résulte qu'*entre ces limites de concentration, les sels conservent généralement le même état dans leurs dissolutions aqueuses.*

Coefficients d'abaissement à l'origine ou limites. — Nous avons dit que presque toutes ces courbes présentent une partie rectiligne, ou sensiblement telle. Si l'on prolonge cette partie rectiligne jusqu'à sa rencontre avec l'axe des coordonnées, l'*ordonnée du point d'intersection* (c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine de la partie rectiligne) *représente la valeur qu'atteindrait le coefficient d'abaissement apparent* $\frac{C}{P}$, si *la dissolution devenant indéfiniment étendue, la constitution des corps dissous restait cependant la même, ou variait suivant la même loi, que dans la partie rectiligne* (1). Cette valeur, dont j'aurai souvent occasion de me servir, je l'appellerai *coefficient d'abaissement à l'origine*. Elle peut se calculer au moyen de la formule suivante :

$$\frac{C}{P} = \frac{C''\frac{C'}{P'} - C'\frac{C''}{P''}}{C'' - C'}, \qquad (a)$$

expression dans laquelle C'' et C' sont deux abaissements du point de congélation compris entre $C = 2^\circ$ et $C = 4^\circ$,

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique*, 6e sér., t. VIII ; 1886.

et P″ et P′, les poids correspondants de matière anhydre contenus dans 100 d'eau.

La forme même de chaque courbe montre qu'il n'est généralement pas possible de déterminer le coefficient d'abaissement à l'origine, au moyen d'une seule expérience; mais elle montre en même temps qu'on peut en obtenir ainsi une valeur fort approchée, pourvu que l'abaissement du point de congélation produit dans l'expérience soit voisin de 1°. Les écarts les plus considérables sont présentés par les sels dissous dans l'eau, et, même pour ces sortes de corps, la différence relative entre le coefficient d'abaissement apparent, correspondant à un abaissement de 1 degré, et le coefficient d'abaissement à l'origine, excède rarement $\frac{1}{30}$. Pour les matières organiques elle est beaucoup moindre et ne dépasse guère $\frac{1}{60}$. Elle est donc ordinairement faible. C'est une circonstance heureuse et qui permet, presque toujours, de connaître le coefficient d'abaissement à l'origine au moyen d'une seule expérience et avec une approximation suffisante dans beaucoup de cas.

Abaissements moléculaires. — Le produit $M \times \frac{C}{P}$, qu'on obtient en multipliant le coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$ d'un corps par le poids moléculaire M de ce corps, pris à l'état *anhydre*, est une quantité fort importante. Le calcul montre, en effet (1), que ce produit représente l'*abaissement moléculaire réel* de la substance dissoute, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation que produirait une seule molécule de cette subs-

(1) Raoult : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e sér., t. VIII; 1886.

tance, si elle était dissoute dans une quantité extrêmement grande de dissolvant, représentée par 100, *en conservant le même état que dans la partie rectiligne de la courbe.* Si donc on désigne par T cet ABAISSEMENT MOLÉCULAIRE RÉEL, on a :

$$T = M \times \frac{C}{P}. \qquad (b)$$

Rappelons que, dans cette expression, C est l'abaissement du point de congélation de la dissolution, P le poids de substance dissoute dans 100 gram. de dissolvant, M le poids moléculaire de cette substance.

Si, dans le calcul de T, on remplace le coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$ par un coefficient d'abaissement apparent $\frac{C'}{P}$, correspondant à un abaissement quelconque du point de congélation C', on obtient simplement un *abaissement moléculaire apparent* ; mais, comme je l'ai déjà dit, si C' est au plus égal à 1 degré, la valeur de $\frac{C'}{P}$ diffère généralement fort peu de $\frac{C}{P}$, lors même que la loi de Blagden n'est pas applicable, et, alors, l'abaissement moléculaire apparent se confond sensiblement avec l'abaissement moléculaire réel. A cause de cette circonstance et pour éviter les complications, nous ne ferons plus, à l'avenir, de distinction entre les valeurs exactes ou approchées ainsi obtenues et, *dans ce qui suit, nous appellerons* ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES *les valeurs de* $M \times \frac{C}{P}$ *correspondant à des dissolutions* ÉTENDUES, à moins qu'il n'en soit spécifié autrement.

Lois relatives aux abaissements moléculaires. — M. de Coppet a remarqué que les sels de même constitution,

dissous dans l'eau, possèdent à peu près le même abaissement moléculaire (1). Réduite à ces termes, l'observation de M. de Coppet est restée exacte et elle constitue le premier indice d'une loi beaucoup plus générale que j'ai établie, dès 1882, par des expériences très nombreuses, et qui consiste à dire que, *dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires des différents corps se groupent autour d'un nombre très limité de valeurs et, fréquemment, autour d'une seule valeur.*

*Abaissements moléculaires des corps dissous dans l'*EAU. — Dans l'EAU employée comme dissolvant, les valeurs des abaissements moléculaires de congélation sont plus nombreuses que dans tout autre liquide. Voici le résultat de mes expériences à ce sujet :

Les matières organiques, les acides faibles et les bases faibles y forment un premier groupe dans lequel les abaissements moléculaires sont toujours très rapprochés de 19 (2), — quels que soient leur solubilité, leur fonction chimique, leur constitution, leur poids moléculaire.

Un deuxième groupe, dont l'abaissement moléculaire réel est voisin de 35, comprend tous les sels des métaux monoatomiques, qui ont une base forte ou un acide fort ; par exemple, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, l'hydrate de potasse et l'hydrate de soude, le chlorure de sodium, le nitrate de soude, etc...

Un troisième groupe, dont l'abaissement moléculaire est voisin de 45, comprend les sels des métaux diatomiques à acides monobasiques ; par exemple, le chlorure de baryum,

---

(1) DE CORPET : *Ann. de Chim. et de Phys*, 4e sér., t. XXIII. XXV, XXVI ; 1871-1872.

(2) RAOULT : *Comptes rendus*, 5 juin 1882, — et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVIII ; 1883.

le nitrate de chaux, l'acétate de chaux, l'hydrate de chaux, etc... (1).

Ces trois groupes ne sont pas les seuls qui existent ; mais il est inutile que je m'arrête à les décrire tous. Ils sont, en effet, implicitement définis par la loi suivante :

L'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort, monobasique ou bibasique, dissous dans l'eau, est la somme des abaissements moléculaires de ses IONS, *c'est-à-dire des radicaux électro-positifs et électro-négatifs dont la théorie électro-chimique y suppose l'existence* (2)

Les abaissements moléculaires partiels des *Ions*, ou radicaux salins, ont d'ailleurs les valeurs ci-après :

Radicaux électro-négatifs monoatomiques (Cl, OH, AzO^3...)	19
Radicaux id. diatomiques (SO^4, CrO^4, CO^3..)	9
Radicaux électro-positifs monoatomiques (H, K, AzH^4...)	16
Radicaux id. diatomiques (Ba, Mg, Zn.....)	8

Les radicaux salins électro-négatifs monoatomiques ont, comme on voit, un abaissement partiel double de celui des radicaux diatomiques de même signe; et on remarque la même relation entre les abaissements partiels des radicaux électro-positifs qui présentent le même rapport d'atomicité.

Au moyen de ces quatre données seulement, il est possible de calculer l'abaissement moléculaire de congélation de la plupart des sels à acides forts, et celui des bases fortes et des acides forts, avec un degré d'approximation

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus*, 4 juin, 29 octobre 1883 ; 25 février, 28 avril, 18 août 1884. — *Annales de Chim., et Phys.*, 6e sér., t. II; 1884.

(2) RAOULT : *Comptes rendus*, 18 août 1884;..... et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e sér., t. IV ; 1885 et t. VIII ; 1886.

plus grand qu'on ne pourrait le supposer. On trouve ainsi, par exemple :

	ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES RÉELS.		
	Calculées.		*Observés.*
K, OH	16 + 19	= 35	34,1
H Cl	16 + 19	= 35	35,6
Na Cl	16 + 19	= 35	34,4
$BaCl^2$	8 + 19 × 2	= 46	44,8
H, AzO^3	16 + 19	= 35	34,5
Na, AzO^3	16 + 19	= 35	34,6
$St, 2AzO^3$	8 + 19 × 2	= 46	44,2
K^2, CrO^4	16 × 2 + 9	= 41	39,5
Mg, CrO^4	8 × 2 + 9	= 17	19,5

Les résultats observés et calculés s'accordent généralement à $\frac{1}{20}$ près, comme on le voit, bien que la comparaison porte sur les sels et les acides des types les plus différents. L'accord est presque toujours aussi grand pour les abaissements moléculaires des autres sels, sur lesquels j'ai expérimenté, et dont le nombre dépasse 160. Cette circonstance me permet de n'en pas donner la liste.

Je dois ajouter, toutefois, que cette loi ne se vérifie convenablement que pour les sels dont l'acide est fort. Si l'acide et la base sont faibles *tous les deux à la fois* les sels y échappent généralement comme les acides et les bases faibles dont ils sont formés, et ils produisent des abaissements moléculaires beaucoup moindres qu'elle ne l'indique. C'est, par exemple, ce qui arrive pour les acétates d'alumine, de sesquioxyde de fer, de plomb, aussi bien que pour l'acide acétique.

Etat particulier des sels dans leurs dissolutions aqueuses. — Nous venons de voir que les sels à acides forts agissent

sur le point de congélation de l'eau comme si leurs radicaux électro-positifs et électro-négatifs ou, en d'autres termes, comme si leurs *Ions* étaient non combinés, mais simplement mélangés dans le liquide. Il importe de faire remarquer, dès à présent, que ce mode d'action si singulier n'appartient qu'aux sels dissous dans l'eau. On ne l'observe pas avec les matières organiques, pas même avec les éthers. Les éthers, en effet, dissous dans l'eau, produisent tous sensiblement un même abaissement moléculaire, voisin de 19, comme toutes les autres matières organiques; et cela quelle que soit l'atomicité de l'acide et de l'alcool générateurs. *Les véritables sels, dissous dans l'eau, ont donc une constitution tout à fait spéciale* (1).

Cette conclusion, à laquelle je suis arrivé par la seule étude des abaissements moléculaires des sels, avait déjà été plus ou moins nettement indiquée par d'autres expérimentateurs, comme résultant du fait général suivant : Tous les effets physiques produits par les sels sur l'eau (diminution des hauteurs capillaires, accroissement des densités, contraction du potoplasme, etc...), tout comme l'abaissement du point de congélation et la diminution des tensions de vapeur, sont la somme des effets produits séparément par les radicaux électro-positifs et électro-négatifs qui les constituent et qui agissent comme s'ils étaient simplement mélangés dans le liquide.

Pour expliquer ce fait singulier, mais incontestable, deux hypothèses sont en présence. L'une, qui est celle de M. Arrhenius (2), consiste à dire que les sels dissous dans

---

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique,* 6e sér., t. IV; 1885.

(2) Arrhenius : *Acad. des sc. de Stockholm,* juin et novembre 1887, et *Zeitschrift f. phys. chem.;* 1887.

l'eau sont réellement décomposés partiellement en leurs radicaux, c'est-à-dire en leurs *Ions;* et que la décomposition est d'autant plus complète que les dissolutions sont plus étendues. Mais cette hypothèse me semble incompatible avec ce fait que *l'état des sels dissous ne varie pas avec le degré de concentration, dans les limites très étendues où la courbe de leurs coefficients d'abaissement reste sensiblement rectiligne, et où les lois précédentes s'observent.*

L'autre hypothèse consiste à dire que les sels dissous dans l'eau y existent dans un état de *demi-décomposition*, dans lequel leurs éléments constitutifs seraient « sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproqne qu'il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif... (1) »; dans lequel, enfin, les éléments, bien qu'unis chimiquement, garderaient leur indépendance quant aux actions physiques qu'ils exercent sur le dissolvant. J'incline à croire qu'il en est ainsi.

Ajoutons que cette constitution spéciale, que nous sommes obligés de reconnaître aux véritables sels dissous dans l'eau, ne se retrouve pour aucun corps et à aucun degré appréciable dans les dissolvants autres que l'eau (2).

Dissociation des sels en dissolution extrêmement étendue. — Si je ne puis admettre une véritable décomposition des sels dissous dans l'eau, tant que leur constitution est indépendante du degré de concentration, c'est-à-dire tant que la ligne de leur coefficient d'abaissement est sensiblement

---

(1) Favre et Valson : *Comptes rendus,* t. LXXV, p. 100, 1872.

(2 Raoult : *Annales de Chimie et Physique,* 6e sér., t. IV; 1885.

droite, il n'en est plus ainsi dès que leurs dissolutions sont excessivement étendues, et que leur abaissement du point de congélation n'est plus que de quelques dixièmes de degré. J'ai fait le premier la remarque suivante :

« Entre 0^0 et -1^0, chacune des courbes des coefficients d'abaissement apparents présente une forme particulière qu'aucun observateur n'a remarquée jusqu'ici; cette forme est celle d'un arc, qui se relève plus ou moins rapidement à l'approche de l'axe des ordonnées, et tend à lui devenir tangent. Elle montre ainsi que le coefficient d'abaissement d'un composé quelconque s'accroît avec la dilution et prend des valeurs de plus en plus supérieures à la valeur normale. Or, un tel accroissement révèle toujours une augmentation dans le nombre des molécules et, par conséquent, une décomposition partielle de la matière dissoute. On est donc obligé, en présence du fait que je signale, de conclure que tous les corps se décomposent plus ou moins dans les dissolutions très étendues. Nous savions déjà, par les travaux de M. Berthelot, qu'il en est ainsi pour bon nombre de sels. Il paraît maintenant que les sels ne sont pas les seuls corps qui puissent ainsi se décomposer dans un grand excès d'eau, et que l'acide sulfurique, l'alcool, l'acide tartrique, le sucre, par exemple, y subissent aussi, quoique à un degré très inférieur, un commencement de dissociation (1). »

M. Arrhénius (2), qui a repris l'étude cryoscopique des sels en dissolution excessivement étendue, a confirmé l'exactitude de l'anomalie que j'ai signalée, et il en a même fait une étude spéciale fort intéressante. La mesure des

---

(1) *Comptes rendus,* 13 avril 1885.

(2) Arrhenius : *Zeitschrift für physikalische chemie,* 1887 ; p. 631 à 649.

points de congélation devenant de plus en plus incertaine, à mesure que les dissolutions deviennent plus étendues, M. Arrhenius l'a déduite de la conductibilité électrique moléculaire, qui varie d'après les mêmes lois. Il est arrivé, de la sorte, à des conclusions remarquables que je vais indiquer sommairement. D'après ce savant, la partie de chaque courbe qui se relève vers l'axe des ordonnées ne tend point à lui devenir tangente, comme je l'ai dit, mais bien à le couper en un point déterminé. L'ordonnée du point d'intersection, qui est le coefficient d'abaissement du corps en solution *infiniment diluée*, est alors égale au quotient qu'on obtient en divisant le nombre des *Ions*, dans lesquels chaque sel se décompose, par l'abaissement moléculaire normal, qui est 18,5 ; et ce résultat prouve à la fois : 1° que la dissociation des sels en leurs *Ions* est complète ; 2° que chaque *Ion* produit l'abaissement moléculaire normal 18,5.

ÉTUDE DU POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS FAITES DANS LA BENZINE.

Les expériences très nombreuses que j'ai faites sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions faites dans la BENZINE (1), et dont il serait trop long de rapporter ici le détail, montrent que les choses se passent pour elles plus simplement encore que pour les dissolutions faites dans l'eau.

La *planche IV* représente, d'après mes observations, les courbes des coefficients d'abaissement apparents de quelques composés dissous dans la *benzine*, correspondant à

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus*, 24 juillet 1882 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, 6e sér., t. II, 1884, et t. IV, 1885.

des abaissements du point de congélation compris entre 0° et 4°. Elles ont, comme les précédentes, été obtenues en prenant pour abscisses les abaissements C du point de congélation, et, pour ordonnées, les coefficients d'abaissement $\frac{C}{P}$ (P étant, comme toujours, le poids de substance dissoute dans 100^{gr} de dissolvant). Leur forme générale est celle d'une ligne droite s'inclinant légèrement vers l'axe des obscisses. Quelques-unes se relèvent à l'approche de l'axe des ordonnées, beaucoup moins, toutefois, que celles qui appartiennent aux sels dissous dans l'eau. Celle de l'alcool éthylique présente, par exception, une grande irrégularité.

Pour obtenir l'*abaissement moléculaire réel* de congélation d'une substance dissoute dans la benzine, il faut (suivant la règle déjà indiquée pour les corps dissous dans l'eau) multiplier l'*ordonnée à l'origine* $\frac{C}{P}$ de la partie rectiligne de la courbe qui s'y rapporte, par le poids moléculaire M de cette substance. Dans ce calcul, on peut généralement remplacer l'ordonnée à l'origine par un coefficient d'abaissement apparent, correspondant à un abaissement du point de congélation voisin de 1°, sans qu'il en résulte une grande erreur. L'inspection des courbes de la *planche IV* montre, en effet, que l'écart dépasse rarement $\frac{1}{30}$ en valeur relative.

Pratiquement, l'abaissement moléculaire T d'un corps dissous dans la benzine est donc, *si la dissolution est étendue :*

$$T = \frac{C}{P} \times M,$$

M étant le poids moléculaire de la substance dissoute,
P le poids de cette substance dissoute dans 100^{gr} de benzine,
C l'abaissement du point de congélation.

Mes expériences, qui ont porté sur plus de 60 composés de tous les types (1), prouvent que *les abaissements moléculaires de congélation* (réels ou approchés) *des dissolutions faites dans la benzine se rapprochent tous de deux valeurs qui sont* 49 *et* 25.

L'abaissement moléculaire 49 est produit par les chlorures métalloïdiques, par les composés organométalliques et par tous les composés organiques qui ne renferment pas d'hydroxyle (OH). Il est aussi produit par un bon nombre de composés hydroxylès. C'est ainsi, par exemple, qu'il est produit par tous les phénols simples ou substitués, excepté par le phénol ordinaire. Il est même déterminé par les alcools, pourvu qu'on prenne soin de le calculer d'après leurs coefficients d'abaissement *à l'origine*; et c'est un fait qui m'avait échappé d'abord (1).

L'abaissement moléculaire 25 appartient à presque tous les acides. Je pense qu'on peut l'expliquer par la condensation deux à deux des molécules dissoutes.

ETUDE DU POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS FAITES DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

L'étude, que j'ai faite, des dissolutions dans l'ACIDE ACÉTIQUE cristallisable, a été conduite comme les précédentes et a également porté sur un très grand nombre de substances (2).

La *planche V* représente, d'après mes expériences, les courbes des coefficients d'abaissement apparents $\frac{C}{P}$ de plusieurs composés dissous dans l'*acide acétique*. Ces courbes,

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus*, 24 juillet et 27 novembre 1882.
(2) RAOULT : *Annales de chimie et de physique*, 6e sér., t. II; mai 1884.

du moins pour des abaissements C du point de congélation compris entre 0° et 4°, se confondent sensiblement toutes avec des lignes droites.

Au moyen de ces courbes, il est aisé de calculer les abaissements moléculaires réels des composés dissous dans l'acide acétique. Il suffit, comme précédemment, de multiplier l'ordonnée à l'origine de chaque courbe par le poids moléculaire M du corps dissous. Ici, comme dans l'eau et la benzine, l'ordonnée correspondant à des valeurs de C voisines de 1°, diffère peu de l'ordonnée à l'origine ; et dans le calcul des abaissements moléculaires de congélation, elle peut être substituée à cette dernière, sans qu'il en résulte d'erreur grave. J'ai calculé de cette manière les abaissements moléculaires de congélation $\frac{C}{P} \times M$, pour une centaine de composés de tous les types, en dissolution *étendue* dans l'acide acétique, et je suis arrivé aux conclusions suivantes (1).

Les composés dissous dans l'acide acétique y produisent presque tous un abaissement moléculaire voisin de 39. Cet abaissement est, en effet, toujours de 39, à peu près, pour toutes les matières organiques sans exception, pour les acides minéraux faibles, pour l'eau, pour les acétates des alcaloïdes et des métaux alcalins, pour les chlorures minéraux anhydres. Je ne l'ai trouvé différent que pour l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acétate de magnésie ; il est alors de 19 environ, c'est-à-dire sensiblement la moitié de 39. La loi des abaissements moléculaires dans l'acide acétique est donc tout aussi simple que celle des volumes moléculaires à l'état de vapeur.

POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS FAITES AVEC

---

(1) Raoult : *Comptes rendus*, 27 novembre 1882.

D'AUTRES DISSOLVANTS ; RÉSUMÉ. — J'ai fait un grand nombre de déterminations pareilles, en prenant pour dissolvants d'autres liquides, tels que : l'acide formique, la nitrobenzine, le bibromure d'tEhylène, le thymol, la naphtaline (1), et j'ai constaté le même fait qu'avec l'acide acétique et la benzine, savoir :

Dans tous les dissolvants, autres que l'eau, les abaissements moléculaires des congélation des corps, en dissolution étendue, se rapprochent tous de deux valeurs moyennes, variables suivant la nature du dissolvant et dont l'une est double de l'autre.

Le plus grand des deux abaissements, que j'appelle *abaissement normal*, se produit beaucoup plus souvent que le plus faible. Dans l'acide formique, l'acide acétique, le thymol, le phénol, il se montre presque constamment. Dans la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'Ethylène, la naphtaline, il se produit avec tous les corps qui ne renferment pas d'hydroxyle, et, même, avec un certain nombre de ceux qui renferment ce radical, par exemple avec l'acide picrique, le thymol, etc.....

Le tableau suivant résume, d'après mes expériences (2), la valeur des *abaissements moléculaires normaux*, produits dans différents dissolvants. (Ils sont calculés au moyen de la formule $\frac{C}{P}$ M, dans laquelle M est le poids moléculaire de la substance dissoute, P le poids de cette substance dissoute dans 100 gram. de dissolvant, C l'abaissement du point de congélation de la dissolution, celle-ci étant *étendue.)*

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus,* 7 juin 1886.

(2) RAOULT : *Comptes rendus,* 5 juin, 24 juillet, 27 novembre 1882 ; 7 juin 1886, et *Annales de Ch. et Phys* , 5e sér., t. XX, XXVIII ; 6e sér., t. II, IV, VIII ; 1880 à 1886.

TABLEAU A

DISSOLVANT	Point de solidification du dissolvant.	Abaissement moléculaire normal. $\frac{C}{P} \times M.$
Eau (pour subst. organ.).....	0°,0	18,5
Acide formique.....	8°,5	29,0
Acide acétique.....	16 ,7	39,0
Thymol.....	50 ,0	92,0
Benzine	5 ,0	49,0
Nitrobenzine	5 ,2	73,0
Bibromure d'Ethylène..	8 ,0	119,0
Naphtaline.....	80 ,1	74,0
Bromure stannique.....	26 ,7	251,0

L'exactitude de ces résultats a été vérifiée par un grand nombre de savants, spécialement par MM. Paterno et Nasini, en Italie ; Hollemann, en Hollande ; Brown, Morris, Ramsay, Perkins et Gladstone, en Angleterre ; Arrhénius, en Suède ; V. Meyer, Auwers, Hentschel, Beckmann, Eykman, en Allemagne ; Nyiredi, Ruzitska, Fabinyi, en Autriche ; Louïse et Roux, en France. Tous ces auteurs, en effet, ont trouvé, dans les différents dissolvants précités, les mêmes abaissements moléculaires que moi.

Dans la NAPHTALINE seulement, l'abaissement moléculaire n'a pas été trouvé le même par les expérimentateurs qui s'en sont occupés. J'avais d'abord donné 82 pour cette valeur (1); plus tard, MM. Nyiredi et Ruzitska (2) ont donné 85,6, et M. Fabinyi (3) 79,4; enfin, M. Eykman (4) vient d'obtenir 71,5 comme moyenne de ses expériences. La cause de ces variations exceptionnelles réside certainement dans le déplacement continuel que subit le zéro d'un thermomètre alternativement chauffé vers 100 degrés, puis refroidi. La valeur 74, que je rapporte dans le tableau ci-dessus, résulte d'expériences que j'ai faites récemment, en prenant la précaution de conserver le thermomètre dans une étuve à 90 degrés, ce qui élimine cette cause d'erreur.

Abaissements produits par 1 molécule dissoute dans 100 molécules de dissolvant. — Si l'on divise l'abaissement moléculaire normal $\frac{C}{P} \times M$ d'un composé par le poids moléculaire M′ du dissolvant, on obtient l'abaissement normal produit par 1 molécule de ce composé dans 100 molécules dissolvantes. Le tableau suivant donne les résultats de ce calcul pour les neuf dissolvants étudiés :

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus,* 7 juin 1886.
(2) NYIREDI et RUZITSKA : *Vegytani Lapok;* VI, 1888.
(3) FABINYI : *Zeitschrift für phys. chem.;* 1889, janvier.
(4) EYKMAN : *Zeitschrift für phys. chem.;* 1889, février.

TABLEAU B

DISSOLVANT	Poids moléculaire du disssolvant. M'	Abaissement moléculaire normal. $\frac{C}{P} \times M$	Abaissement produit par 1 mol. dans 100 mol. $\frac{CM}{PM'}$.
Eau. (Subst. organiques.)...	18	18,5	1,02
Acide formique.....	46	29	0,63
Acide acétique.....	60	39	0,65
Thymol.....	150	92	0,61
Benzine.....	78	49	0,63
Nitrobenzine.....	123	73	0,59
Bibromure d'Éthylène.	188	119	0,63
Naphtaline.....	128	74	0,58
Bromure stannique..	438	243	0,56

Laissant pour le moment de côté l'*eau*, qui se comporte d'une manière spéciale, on voit que l'abaissement normal de congélation, qui résulte de l'action de 1 molécule dissoute sur 100 molécules dissolvantes, ne varie que de 0°56 à 0°65, et est par conséquent à peu près le même pour tous les dissolvants. Ce fait est d'autant plus remarquable que les circonstances, auxquelles on pourrait attribuer une influence sur le phénomène, sont fort différentes pour ces divers dissolvants; par exemple, leurs poids moléculaires varient dans le rapport de 1 à 9, leurs points de fusion va-

rient de 5 à 80 degrés, leurs chaleurs latentes de fusion varient de 1 à 8. Il y avait donc de fortes raisons pour croire que ce n'est pas là une concordance purement fortuite, et je me suis cru autorisé à formuler la loi suivante (1), sous le nom de LOI GÉNÉRALE DE CONGÉLATION :

Si l'on dissout 1 molécule d'une substance quelconque dans 100 molécules d'un dissolvant quelconque, on détermine un abaissement du point de congélation toujours à peu près le même et voisin de 0°62.

Parmi les neuf dissolvants étudiés, l'eau fait seule exception à cette loi ; mais c'est aussi le seul dissolvant qui se contracte en passant de l'état solide à l'état liquide. Si l'on admet que cette contraction correspond à la condensation de deux molécules en une seule, l'anomalie peut s'expliquer. Alors, en effet, le poids moléculaire de l'eau devient 36, et en divisant l'abaissement normal 18,5, produit par les matières organiques, par 36, on obtient pour quotient le nombre 0,52 qui ne s'éloigne pas énormément de 0,62 désigné par la loi énoncée.

L'exception présentée par l'eau n'en est pas moins grave et de nature à inspirer des doutes sur la généralité de la loi en question.

Théorie de M. Van't Hoff. — Dans son beau mémoire *sur les lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* (2), M. Van't Hoff, à l'aide des principes de la thermodynamique, a établi la relation suivante entre la pression osmotique d'un corps et l'abaissement du point de congélation qu'il produit dans un dissolvant déterminé.

---

(1) RAOULT : *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 27 novembre 1882.

(2) VAN'T HOFF : *Mémoires de l'Académie royale des sciences de Suède,* Stockholm 1886, et *Zeitschrift f. phys. chem.*, 1887.

Cette relation est la suivante :

$$P = \frac{1000.\ ASWE}{T}, \qquad (c)$$

Dans laquelle on a :

P pression osmotique,
A abaissement du point de congélation de la dissolution au centième, c'est-à-dire renfermant 1^{gr} de substance pour 100^{gr} de dissolvant,
S poids spécifique du dissolvant,
W chaleur latente de fusion du dissolvant,
T température absolue de fusion du dissolvant (le zéro absolu étant — 273°),
E = 423 l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si, maintenant, l'on admet que la loi d'Avogadro s'applique aux corps dissous, c'est-à-dire que *la pression osmotique d'un corps, dissous dans un certain volume de dissolvant, est égale à la pression qu'il exercerait à l'état gazeux, dans le même volume et à la même température*, la pression osmotique peut se calculer d'une autre manière et l'on trouve ainsi :

$$P = 8373 \times \frac{ST}{M}, \qquad (d)$$

M étant le poids moléculaire du corps dissous.

Substituant cette valeur de P dans la formule précédente (*c*), il vient :

$$MA = 0{,}01976 \times \frac{T^2}{W}. \qquad (e)$$

Or, le produit MA est l'abaissement moléculaire de congélation du corps dissous dans le liquide considéré. Cette dernière formule signifie donc que : l'*abaissement moléculaire de congélation d'un corps, dans un dissolvant déterminé, est égal à 0,01976, multiplié par le rapport qui*

existe entre le carré de la température absolue de fusion et la chaleur latente de fusion du dissolvant.

Après avoir établi la relation (*e*), M. Van't Hoff s'exprime ainsi :

« Cette relation peut servir à calculer l'abaissement moléculaire de congélation que doit produire un composé dans un dissolvant donné... Les dissolvants pour lesquels ce calcul a été effectué sont l'eau, l'acide acétique, l'acide formique, la benzine et la nitrobenzine..., parce que le point de congélation (T) et la chaleur latente de congélation (W) de ces liquides ont été déterminés, tandis que M. Raoult a étudié les abaissements moléculaires (AM) qu'y produit la dissolution d'un nombre de corps très considérable. Voici le résultat de ce calcul :

TABLEAU C

DISSOLVANT	Point de congélation. (T)	Chaleur latente de fusion (W)	Abaissement moléculaire normal. $\frac{C}{P} \times M.$	
			CALCULÉ	OBSERVÉ
Eau	273	79	18,7	18,5
Acide acétique.	273 + 16,75	43,2	38,3	38,6
Acide formique.	273 + 8,52	55,6	28,1	27,7
Benzine	283 + 4,96	29,1	52,5	50,0
Nitrobenzine	273 + 5,28	22,3	68,6	70,7
Bibromure d'Ethylène.	273 + 7,92	13,0	118,0	118,0
Bromure stannique....	273 + 26,7	7,16	251,0	243,0
Naphtaline	273 + 80,1	35,9	69,4	74,0

« Or, ces abaissements calculés, il est curieux de les comparer aux valeurs trouvées et de les voir apparaître d'une manière tellement fréquente que M. Raoult leur attribua involontairement un caractère normal.

« Les solutions aqueuses d'abord, M. Raoult y trouva un abaissement moléculaire de 18,5 pour un nombre de corps tellement considérable qu'il proposa même de baser sur cette coïncidence une détermination des poids moléculaires, appliquant ainsi la loi d'Avogadro, étendue sur les solutions, que nous exposons ici. Ce chiffre de 18,5 se rapproche beaucoup de 18,7 que nous trouvons.

« Pour les solutions dans l'acide acétique, M. Raoult admet une valeur analogue qui revient à 39, se retrouvant, en variant de 33 à 43, chez 56 des 59 corps étudiés. La valeur moyenne, évaluée d'après les données de M. Raoult, revient à 38,6, chiffre qui se rapproche de nouveau beaucoup de 38,3 que nous trouvons.

« Pour les solutions dans l'acide formique, M. Raoult admet 29, valeur qui se retrouve, en variant de 26,1 à 29,7, chez 9 sur 10 cas étudiés. La valeur moyenne, d'après ces données, revient à 27,7, chiffre encore assez approché de 28,1 que nous trouvons.

« Pour la benzine, M. Raoult admet 50 comme valeur qui se retrouve, en variant de 46,3 à 52, chez 42 des 51 corps étudiés; cette valeur est aussi la moyenne des données obtenues et ne s'éloigne que peu de 52,5 que nous trouvons.

« Pour la nitrobenzine, enfin, M. Raoult admet 73 comme valeur qui se retrouve, en variant de 67,4 à 73,6, chez 13 des 18 corps étudiés; la valeur moyenne revient à 70,7 dans ce cas et ne s'éloigne pas beaucoup aussi de 68,6 que nous trouvons.

« Il est clair, par là, que la pression osmotique de la grande majorité des corps est égale à la pression que ces

corps exerceraient à l'état gazeux dans les mêmes circonstances de température et de concentration. »

J'ai introduit, à la fin du tableau ci-dessus, trois corps qui ne figurent pas dans celui de M. Van't Hoff; ce sont ceux dont les noms sont écrits en italique. L'accord entre les résultats calculés et observés n'est pas moins satisfaisant pour eux que pour les autres; ce qui corrobore la conclusion du savant hollandais.

La formule de M. Van't Hoff cesse de donner des indications exactes, du moins en apparence, pour les sels dissous dans l'eau. Mais, d'après M. Arrhénius (1), ce désaccord n'est pas réel et il disparaît, au moins pour les dissolutions infiniment diluées, si l'on admet que les sels dissous dans l'eau sont décomposés en leurs *Ions*. Dans ce cas, en effet, les choses se passent comme si tous les *Ions* avaient le même abaissement moléculaire 18,5, nombre qui, d'après mes expériences, comme d'après la formule de M. Van't Hoff, représente l'abaissement moléculaire normal dans l'eau.

M. Planck (2) et M. Duhem (3) sont, plus tard, arrivés aux mêmes conclusions que M. Van't Hoff, par d'autres considérations.

Un grand nombre de déterminations récentes ont d'ailleurs confirmé l'exactitude de la formule de M. Vant'tHoff.

Vérification indirecte de la loi générale de congélation. — Si la loi empirique que j'ai énoncée plus haut $\left(\frac{CM}{CM'} = 0,62\right)$ et la loi théorique de M. Van't Hoff étaient vraies simultanément, on devrait avoir,

M' étant le poids moléculaire *physique* du dissolvant :

$$0,02 \frac{T^2}{WM'} = 0,62 \qquad (f)$$

(1) Arrhénius ! *Zeitschrift für phys. chem.*, 1887, 1888.
(2) Max Planck : *Zeitschrift f. phys. chem*, 1887.
(3) Duhem : *Journal de Physique*, 1888.

La vérification de cette formule est difficile parce que nous n'avons aucune donnée précise sur la valeur des poids moléculaires *physiques* des liquides, au voisinage de leur point de solidification. Si, faute de mieux, on prend pour M′ le poids de la molécule *chimique* du dissolvant, on trouve que le rapport $\frac{T^2}{WM'}$ varie considérablement pour les corps simples, l'eau, les acides forts; mais qu'il reste à peu près constant et voisin de la valeur théorique pour la plupart des dissolvants organiques.

Voici, en effet, les résultats obtenus avec toutes les substances organiques dont la chaleur latente de fusion W a été mesurée jusqu'à ce jour.

	T	W	M′	$0{,}02\ \frac{T^2}{WM'}$.
Ac. formique.....	273 + 8,5	55,6	46	0,61
Ac. acétique.....	273 + 16,7	43,2	60	0,63
Benzine.....	273 × 5	29,1	78	0,67
Nitrobenzine	273 + 5	22,3	123	0,56
Bromure d'Ethylène.	273 + 9	12,9	188	0,63
Naphtaline	273 + 80	35,5	128	0,54
Diphénylamine.....	273 + 50	21,3	169	0,58
Naphtylamine	273 + 47	19,7	143	0,71
Nitronaphtaline.....	273 + 61	25,4	173	0,51
Bromure stannique..	273 + 27	7,2	438	0,57
Phénol.....	273 + 39	25	94	0,80
p. Toluidine.....	273 + 39	39	107	0,46

Les dix premiers corps présentent pour $0,02 \frac{T^2}{WM'}$ une moyenne de 0,60, nombre peu éloigné de 0,62 que j'avais déduit de données entièrement différentes.

Au contraire, les deux derniers présentent pour $0,02 \frac{T^2}{WM'}$ des valeurs qui s'écartent notablement de ce chiffre.

En présence de l'incertitude qui règne sur la véritable valeur à donner à M', dans la formule *(f)*, un tel écart n'a rien qui doive étonner; et, ce qu'il faut surtout remarquer c'est, bien plutôt, la concordance des résultats relatifs aux dix premières substances. La conclusion la plus naturelle à tirer de cette comparaison est donc que ma loi générale de congélation peut toujours être considérée comme exacte, en principe; et que, pour la plupart des substances organiques en fusion, chaque molécule physique est formée d'une seule molécule chimique.

Détermination des poids moléculaires. — Les résultats que je viens d'exposer peuvent être appliqués à la détermination des poids moléculaires.

Si l'on désigne par T l'abaissement moléculaire d'un corps, dans un dissolvant déterminé, par $\frac{C}{P}$ le coefficient d'abaissement à l'origine du corps dissous, supposé anhydre ou (plus généralement) dégagé de toute combinaison avec le dissolvant, par M le poids moléculaire du corps dissous, on a, comme nous l'avons dit plus haut, $T = \frac{C}{P} M$, d'où :

$$M = \frac{TP}{C}.$$

Dans cette formule, l'abaissement C du point de congélation et le poids P de substance dissoute dans 100 gram. de dissolvant, sont donnés par l'expérience; T est une quantité commune à des groupes de corps nombreux et

bien définis, et doit être considéré comme connu d'après des expériences antérieures ; on peut donc en tirer M. Le poids moléculaire M que l'on obtient ainsi pour le corps dissous n'est, bien entendu, qu'approché ; mais il l'est toujours assez pour désigner clairement la formule chimique qui convient au composé. Parmi les poids moléculaires possibles du composé considéré, on cherche quel est celui qui est le plus voisin de la valeur approchée donnée pour M par la formule précédente, et c'est celui-là qui est son poids moléculaire exact.

Dans la formule ci-dessus, le rapport $\frac{C}{P}$ est le coefficient d'abaissement à l'origine de la substance dissoute ; mais on peut lui substituer, comme je l'ai dit, et sans qu'il en résulte d'erreur grave, le coefficient d'abaissement apparent, qui correspond à un abaissement du point de congélation voisin de 1 degré, et qu'on détermine au moyen d'une seule expérience.

Tous les liquides, dont le point de congélation peut être déterminé exactement, peuvent être employés comme dissolvants pour ce genre de recherches ; mais l'*eau*, l'acide *acétique* et la *benzine* suffisent presque toujours. Je vais donner quelques indications sur la marche à suivre, en commençant par les matières organiques ; je terminerai par les matières minérales.

POIDS MOLÉCULAIRES DES SUBSTANCES ORGANIQUES

L'*acide* ACÉTIQUE peut être employé plus avantageusement que les autres dissolvants à la détermination des poids moléculaires des MATIÈRES ORGANIQUES. Comme toutes les matières organiques, sans exception, y produisent sensiblement le même abaissement moléculaire $T = 39$, le poids moléculaire M de l'une d'elles est donné par la formule :

$$M = 39 \times \frac{P}{C}. \qquad (g)$$

Expression dans laquelle P est le poids de substance dissoute dans 100 grammes d'acide acétique et C l'abaissement du point de solidification, en degrés centigrades.

Il importe que l'acide acétique employé soit tout à fait pur et surtout exempt d'eau mélangée, et que les corps qu'on y dissout soit parfaitement déshydratés. On arrive facilement à obtenir l'acide acétique dans un état de pureté convenable, en soumettant celui du commerce à des congélations partielles, plusieurs fois répétées. On parvient, par le même procédé, à le régénérer en grande partie, lorsqu'il a été une fois employé comme dissolvant.

Il importe aussi que, pendant l'expérience, l'acide acétique ne puisse pas absorber l'humidité de l'atmosphère, ce qui aurait pour effet d'abaisser le point de congélation. On y réussit suffisamment bien en couvrant l'éprouvette cryoscopique avec un bouchon qui, sans fermer complètement, s'oppose du moins au renouvellement de l'air; mais il est plus sûr d'y faire passer un courant lent d'air sec.

Beaucoup de corps ne se dissolvent dans l'acide acétique qu'après s'être combinés avec lui; c'est, par exemple, ce qui arrive pour les ammoniaques et les alcaloïdes; mais il n'en résulte pas d'erreur. Cette action chimique est, en effet, tout à fait analogue à l'hydratation des corps qu'on dissout dans l'eau, qui n'empêche nullement, comme je l'ai démontré (1), d'obtenir l'abaissement moléculaire réel. La même observation s'applique à tous les composés qui peuvent se combiner avec le dissolvant, par simple addition.

Pour voir jusqu'à quel point les résultats obtenus par cette méthode sont nets et corrects, il suffit de jeter les

---

(1) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII; 1886.

yeux sur le tableau des expériences que j'ai publiées en 1884 (1), relativement à l'abaissement du point de congélation produit par environ 60 composés organiques, de tous les types, en dissolution dans l'acide acétique. L'accord le plus satisfaisant existe partout entre les poids moléculaires ainsi obtenus et les poids moléculaires véritables, et la différence n'excède généralement pas un 1/30 en valeur relative. Au reste, depuis la publication de mes résultats, beaucoup d'expérimentateurs, que je citerai plus loin, se sont occupés d'en vérifier l'exactitude et tous, sans exception, sont arrivés aux mêmes conclusions que moi.

On peut, en toute sécurité, opérer sur 40 centimètres cubes de liquide seulement, à la condition d'employer un thermomètre à petit réservoir. Dans ce cas, la quantité de matière nécessaire pour une détermination de poids moléculaire peut se réduire à quelques décigrammes.

Emploi de la BENZINE *comme dissolvant.* — Dans la BENZINE employée comme dissolvant, les abaissements moléculaires des matières organiques qui ne renferment point d'hydroxyle sont, comme je l'ai dit précédemment, toujours voisins de T = 49. Quant à ceux des corps qui renferment de l'hydroxyle, ils sont assez fréquemment différents de cette valeur et voisins de T = 25. Ce fait s'oppose à ce que l'on puisse, en toute sécurité, employer la benzine comme dissolvant pour l'étude de ces sortes de composés, c'est-à-dire pour l'étude des acides, des phénols, des alcools ou des oxymes (2); mais, pour les composés organiques qui ne renferment pas d'hydroxyle (tels que les hydrocarbures simples ou substitués, les aldéhydes, les acétones, les alcaloïdes, les composés organométalliques,

---

(1) RAOULT : *Ann. de Ch. et Phys.*, 6e sér., t. II; 1884.
(2) BECKMANN : *Zeitschrift für physik. chemie*, 1888.

les chlorures métalloïdiques...), on est sûr d'obtenir une valeur très approchée du poids moléculaire M au moyen de la formule :

$$M = 49 \times \frac{P}{C}, \qquad (h)$$

$\frac{C}{P}$ étant le coefficient d'abaissement du corps dans la benzine.

La benzine doit être préférée à l'acide acétique ou, du moins, employée concurremment avec lui toutes les fois qu'on a lieu de craindre une action décomposante de cet acide sur les corps en présence.

*Emploi de l'*EAU *comme dissolvant.* — Dans l'EAU employée comme dissolvant, toutes les matières organiques produisent sensiblement le même abaissement moléculaire T = 18,5. Il en résulte que le poids moléculaire M d'une substance organique en dissolution dans l'eau est donné par la formule :

$$M = 18{,}5 \times \frac{P}{C}, \qquad (i)$$

le rapport $\frac{C}{P}$ étant, comme toujours, le coefficient d'abaissement du corps dissous, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation rapporté par le calcul à 1^{gr} de substance dans 100^{gr} d'eau.

L'exactitude de ces indications, qui remontent à 7 ans (1), a été pleinement confirmée par beaucoup d'expériences faites, depuis lors, par divers expérimentateurs, que je nommerai plus loin, et par moi-même.

Tous les dissolvants facilement solidifiables peuvent être

(1) RAOULT : *Comptes rendus*, 5 juin 1882.

utilisés de la même manière pour la détermination des poids moléculaires des matières organiques ; il suffit, pour cela, de mettre à profit les données du tableau A, page 282. C'est ainsi que le bibromure d'Ethylène (1), le phénol (2), la naphtaline (3) ont été employés avec succès dans ces derniers temps ; mais l'eau, la benzine et l'acide acétique, qui sont d'un prix peu élevé et d'un maniement commode, suffisent presque toujours.

Il arrive souvent qu'un même corps peut se dissoudre dans plus d'un de ces dissolvants. On doit toujours profiter de cette circonstance pour déterminer son poids moléculaire dans deux de ces liquides et se ménager ainsi un moyen de contrôle. Il est clair qu'en cas de désaccord, c'est le plus faible des poids moléculaires trouvés qui doit être adopté.

POIDS MOLÉCULAIRES DES CORPS DE NATURE MINÉRALE

La benzine et l'acide acétique peuvent dissoudre un nombre considérable de composés organiques renfermant des métaux, tels que les composés organométalliques, ou renfermant des acides minéraux, tels que les éthers. Ils peuvent aussi dissoudre plusieurs chlorures ou bromures minéraux anhydres et l'abaissement moléculaire du point de congélation qui en résulte est, comme je l'ai déjà dit, exactement le même que pour les matières organiques ordinaires. On peut donc, au moyen des formules (*g*) (*h*) (*i*) que je viens d'indiquer, trouver les poids moléculaires de tous ces composés et en déduire l'atomicité des métaux et la

---

(1) Louise et Roux : *Comptes rendus*, octobre 1888.

(2) Eykman : *Zeitschrift für phys. chem.*; 1888.

(3) Fabinyi : *Zeitsch. f. phys. chem.*, 1889, et Eykman : *Zeitsch. f. ph. ch.*; 1889.

basicité des acides. L'atomicité d'un métal et la basicité d'un acide étant connues, la formule chimique du sel, qui résulte de leur combinaison, est déterminée et, par conséquent aussi, son poids moléculaire. On peut donc, indirectement, arriver à fixer le poids moléculaire des acides, des bases et des sels, en employant exclusivement la *benzine* et l'acide *acétique* comme dissolvants.

On peut arriver au même résultat, quoique avec moins de certitude, en employant l'*eau* comme dissolvant.

Soit proposé de déterminer l'*atomicité d'un* MÉTAL dans un sel soluble. Il résulte des indications données plus haut, sur les abaissements moléculaires des sels dissous dans l'eau, que, si l'on désigne par E le poids d'un *azotate* métallique qui renferme 1 équivalent d'acide (ou 1 équivalent d'azote), on a :

$\frac{C}{P} \times E = 35$ si le métal de l'azotate est monoatique,

$\frac{C}{P} \times E = 22{,}5$ si le métal de l'azotate est biatomique,

$\frac{C}{P} \times E < 22{,}5$ si le métal de l'azotate est polyatomique.

Cela posé, si l'on veut déterminer l'atomicité d'un métal, on prend l'*azotate* de ce métal, on le dissout dans l'eau, on détermine son coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$; enfin, on forme le produit $\frac{C}{P} \times E$. Suivant que ce produit est voisin de 35 ou de 22,5, on peut dire avec certitude si ce métal est monoatomique ou s'il ne l'est pas. Pour savoir si le métal est bi, tri, quadri-atomique, il faudra recourir à d'autres dissolvants que l'eau.

Voyons maintenant comment on peut déterminer la *basicité d'un* ACIDE, en employant l'eau comme dissolvant.

Si l'on désigne par E le poids d'un sel alcalin neutre qui renferme un équivalent de métal (savoir 39^{gr} de potas-

sium, 23gr de sodium, etc.), et par $\frac{C}{P}$ le coefficient d'abaissement du sel dissous dans l'eau, on a, d'après mes expériences :

$\frac{C}{P} \times E = 35$ si l'acide du sel alcalin est monobasique,

$\frac{C}{P} \times E = 20$ si l'acide du sel alcalin est bibasique,

$\frac{C}{P} \times E = 15$ si l'acide du sel alcalin est tribasique ou tétrabasique.

Cela dit, pour déterminer la basicité d'un acide, on le fait passer à l'état de sel alcalin neutre, on dissout le sel dans l'eau, on détermine son coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$ et on calcule la valeur du produit $\frac{C}{P} \times E$. Suivant que ce produit se rapproche de 35, de 20 ou de 15, le poids moléculaire du sel est E, 2E ou 3E et l'acide qu'il renferme est monobasique, bibasique ou tribasique. Le résultat est toujours très net, et concordant avec les indications obtenues en dissolvant les éthers des mêmes acides dans l'acide acétique ou dans la benzine.

On voit par cet exposé rapide que la méthode cryoscopique permet de déterminer le poids moléculaire d'un corps quelconque, aussi bien de nature minérale que de nature organique, à la seule condition que ce corps, ou un de ses composés, ou un de ses dérivés par substitution, soit soluble sans décomposition dans l'eau, dans l'acide acétique, dans la benzine ou dans tout autre dissolvant facilement solidifiable. Elle est donc très générale; elle est en même temps très sûre, puisque la plupart de ses indications sont susceptibles d'être vérifiées de plusieurs manières.

Vérification et développement de la méthode cryoscopique pour la mesure des poids moléculaires. — C'est en 1882, dans une communication à l'Académie des sciences, que j'ai, pour la première fois, montré comment la cryoscopie pouvait être appliquée à la détermination des poids moléculaires (1). Je suis revenu tout spécialement sur cette application importante, en 1884, dans mon mémoire sur la *loi générale de congélation des dissolvants* (2), et en 1885, dans une communication faite au Congrès de Grenoble, et dans une note à l'Académie des sciences intitulée: *Application de la cryoscopie à la détermination des poids moléculaires* (3). Malgré tout, ce moyen d'investigation nouveau n'a commencé à être connu et apprécié des chimistes étrangers qu'en 1886. Le 21 mars 1886, MM. Paterno' et Nasini ont communiqué à l'Académie Royale « dei Lincei » un important mémoire *sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche, per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzione*, dans lequel ils ont appliqué ma méthode à la détermination des poids moléculaires de substances polymères, dérivant les unes des autres par simple condensation moléculaire, telles que l'aldéhyde et la paraldéhyde, l'acétonitrile et la cyanometine, la cyanamide et la dicyanamide, etc., et ils concluent en disant que les lois que j'ai établies, spécialement en ce qui regarde l'évaluation des poids moléculaires, se vérifient avec une grande exactitude: « .. La legge di Raoult,

---

(1) Raoult : *Comptes rendus*, 5 juin 1882.

(2) Raoult : *Annales de Chimie et de Physique*, 6e sér., t. II, mai 1884.

(3) Raoult : *Congrès de l'Assoc. scient. tenu à Grenoble* (14e session), p. 257 à 265.

(4) Paterno' et Nasini : *Atti della R. Académia dei Lincei*, 1886.

specialmente in qnando riguarda la determinazione dei pesi molecolari, si verifica con grande esattezza. »

Après ce premier témoignage en faveur de ma méthode, il s'en est produit, de loin en loin, plusieurs autres ; mais celui qui a eu le plus de retentissement et le plus d'effet, est dû à M. Victor Meyer, l'illustre chimiste de Gottingen, à qui la mesure des densités de vapeur est redevable de si importants progrès. Dans un article intitulé : « *Ueber die Raoult-Sche-Methode der molekulargewichts-Bestimmung* » (1), ce savant s'exprime ainsi :

« ... La découverte classique de Raoult a été peu remarquée en Allemagne et son application aux études de chimie n'a été, jusqu'ici, entreprise qu'une seule fois, à ma connaissance... J'ai donc engagé le docteur Auwers à étudier cette méthode, d'une manière approfondie. De ses recherches, il résulte que le dispositif expérimental de Raoult exige un outillage spécial et qu'on trouve rarement dans les laboratoires de chimie, mais qu'on peut le remplacer par un appareil simple que le docteur Auwers décrira incessamment et qui est très suffisamment exact pour les exigences des recherches chimiques. Grâce à cet appareil et à l'aide d'un thermomètre simplement divisé en dixièmes de degré, il a été possible d'entreprendre avec succès la détermination des poids moléculaires des corps organiques auxquels la méthode des densités de vapeur n'est pas applicable. »

Après avoir rapporté divers résultats numériques, M. V. Meyer ajoute :

« ... Je dois faire remarquer, cependant, que l'exécu-

---

(1) Victor Meyer : *Ber. der Deutsch. chem. Gesell ;* 16 février 1888.

tion du procédé exige beaucoup de soin et d'habileté et, à cause de cela, je ne crois pas qu'il soit jamais aussi employé que celui qui est fondé sur la mesure des densités de vapeur.

« ... Malgré tout, la méthode de Raoult, pour la détermination des poids moléculaires, constitue une acquisition d'une valeur exceptionnelle pour la collection des moyens physiques, qui sont d'un si grand secours aux chimistes modernes, et, depuis la découverte de Dulong et Petit, c'est assurément le plus remarquable.

« ... Je me réjouirais si ces lignes pouvaient contribuer à procurer à la Méthode de Raoult la place qu'elle mérite dans les laboratoires à cause de son utilité, mais qui, jusqu'à présent, ne lui a pas été donnée, en Allemagne, du moins. »

Vers la même époque, un travail remarquable de M. Van't Hoff intitulé : « Die Rolle des osmotischen Druckes in der analogie zwischen Lösungen und Gasen » (1), est venu donner une base théorique indiscutable, aux lois que j'avais formulées et qui, jusqu'alors, avaient été considérées comme purement empiriques. La confiance dans ma méthode s'en est beaucoup accrue, comme le prouvent les lignes suivantes écrites par MM. Paterno' et Nasini : « Par des considérations fondées sur la thermodynamique, M. Van't Hoff a prouvé que les lois de Raoult sur l'abaissement du point de congélation et sur la diminution des tensions de vapeur des dissolutions, sont une conséquence de la loi d'Avogadro étendue aux dissolutions ; de sorte que LA DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE BASÉ SUR L'A-

(1) VAN'T HOFF : *Zeitschrift für phys. chem.* 1887, p. 481.

BAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION EST AUSSI LÉGITIME QUE CELLE QUI EST FONDÉE SUR LA DENSITÉ DE VAPEUR... » (1).

Depuis lors, il s'est produit de tous côtés des travaux nombreux confirmant l'exactitude de ma méthode et l'appliquant à la détermination des poids moléculaires. Voici la liste des principaux mémoires publiés, jusqu'à ce jour, sur la matière :

R. Anschutz : Ueber die *Raoult*'sche Méthode der Molecularge wichts-Bestimmung, in ihrer Anwendung zur Entscheidung zwischen Isomerie und Polymerie. (*Berl. Rer.*, xxii, p. 980, 1889.)

K. Auwers : Ueber die Anwendbarkeit der *Raoult*'schen Methode der Moleculargewichts-Bestimmung im chemischen laboratorium (*Berichte der deutschen chemischen gessellschaft;* 22 février 1888.)

S. Arrhénius : Uber die dissociation der in Waser gelôsten Stoffe. (*Mem. de l'Acad. des sciences de Stockolm*, 8 juin et 9 novembre 1887), et Über den Gefrierpunkt verdünnter wôsseriger Losungen. (*Zeitschrift für physikalische chemie*, t. ii. 1888.)

E. Beckmann : Uber die Methode der Molekulargevichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. (*Zeitsch. f. phys. chem.*, 1888.)

Brown et Morris : The determination of the molecular weights of the carbohydrates. (*Journal of the Chemical society*, juin 1888 et juillet 1889.)

De Coppet : Sur le point de congélation et le maximum de densité des dissolutions aqueuses. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. xxiii, xxv et xxvi, 1871-1872.)

Ciamician : Appareil simple pour démontrer la loi de *Raoult*

---

(1) Paterno' et Nasini ; *Rendiconti d. R. accad. dei Lincei* janvier 1888.

dans les cours publics. (*Berichte. d. Deutch chem. Gesell.*, XXII, p. 31, 1889.)

DUHEM : Quelques propriétés des dissolutions. (*Journal de Pyhsique* [2], 7, p. 5 à 25.)

EYKMANN : Uber das *Raoult'* sche Gesetz der Gefrierpunckts-erniedrigung. (*Zeitschrift für phys. chem.*, janvier et février 1889.)

FABIYNI : Uber das *Raoult'* sche Erstarrungsgesetz. (*Zeitsch. f. phys. chem.*, janvier 1889.)

HENTSCHEL : Zum *Raoult'* schen Erstarrungsgesetz. (*Zeitsch. f. phys. chem.*, 1888 ; pages 307-312.)

C. T. HEYCOCK and NEVILLE. Aplication de la méthode de *Raoult* à l'étude des alliages. (*Chem. News*, LIX, p. 157, 1889.)

VAN'T HOFF : Une propriété générale de la matière diluée. (*K. Svenska Akademiens Handl.*, XXI ; 1886.)
Dierolle des osmotichen Druckes in der analogie zwischen Losungen und Gasen. (*Zeitscrift für physik. chem.*, 1887 ; p. 481 à 509.)

HOLLEMANN : Einfaches verfahren zur Molecular bestimmung nach der (*Raoult'* schen methode. (*Chemisch. Berichte.*, XXI, n° 5 ; 1888.)

N. *v.* KLOBUKOW : Uber das kryoskopische verhalten der Losungen von Morphunverbindungen und Iodoform in Benzol, Eisessig und Wasser. (*Zeitschrift f. phys. chemie*, III, 5, 1889.)

LOUISE et ROUX : Sur les points de congélation des dissolutions des composés organiques de l'aluminium. (*Comptes rendus*, 8 octobre 1888.)

G. MAGNANINI : Sul comportamento del Pirrolo e dei suoi derivati rispetto alla legge di *Raoult*. (*Rendiconti della* R. *Accademia dei Lincei*, février et mars 1889.)

Vict. MEYER : Ueber die *Raoult'* sche Methode der Moleku-

largewichts-Bestimmung (*Ber. der Deutch. chem. gesell.;* février 1888.)

PATERNO' et NASINI : Sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzini. (*Atti dell. R. Acccademia dei Lincei*, mars 1886.)

Sul peso molecolare degli acidi citraconico, itaconico e mesaconico e degli acidi fumarico e maleico. (*Ibid.*, juin 1888.)

Sul peso molecolare dello zolfo, del fosforo del bromo e del jodo in soluzione. (*Ibid.*, juin 1888.)

PATERNO' : Détermination des poids moléculaires des phénols par la méthode de Raoult. (*Ber. der Deutch. chem. Gesell.*, 1888.)

Uber die vom Iodoform hervorgerufene molekulare Erniedrigung im gefrierpunkt des Benzols. (*Zeitschrift für phys. chem.*, 21 mai 1889.)

W. H. PERKIN : Sur le pouvoir rotatoire magnétique de quelques acides saturés et non saturés et leurs dérivés, et sur celui de l'oxyde de mésityle. (*Journal of the chemical society*, juin 1888, page 599.)

RAOULT : Outre les 15 notes publiées dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences, de 1878 à 1886, et dont la liste a été donnée au commencement de ce mémoire, l'auteur a publié les mémoires suivants sur la cryoscopie :

Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX ; 1880.)

Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques. (*Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XXVIII ; 1883.)

Loi générale de congélation des dissolvants. (*Ibid.*)

Recherches sur le partage des acides et des bases par la méthode de congélation des dissolvants (*Ibid.*)

Sur le point de congélation des dissolutions acides. (*Ibid.*)

Sur le point de congélation des dissolutions alcalines. (*Ibid.*)

Sur le point de congélation des dissolutions salines. (*Annales de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. IV; 1885.)

Influence du degré de concentration sur le point de congélation des dissolutions. (*Ibid.*, t. VIII; juillet 1886).

Méthode universelle pour la détermination des poids moléculaires. (*Ibid.*)

Kryoskopische Studien über Traubensaüre and Traubensaüre Salze. (*Zeitschrift für physikalische chemie*, I, 4.)

Sur la composition des permanganates alcalins. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 805; 1886.)

RAMSAY : Poids moléculaire du trioxyde d'azote par la méthode de Raoult (*Journal oê the chemical society*) ; june 1888, p. 621).

RUDORFF : Sur le point de congélation des dissolutions salines. (*Poggendorff's annalen*, t. CXIV et CXVI; 1882.)

TOLLENS et F. MAYER : Détermination du poids moléculaire de la raffinose et du formaldéhyde. (*Ber. der. Deutch. chem. Gesell.*, XXI; 1888; p. 1566.)

TOLLENS, F. MAYER et WHEELER : Sur la détermination des poids moléculaires de l'arabinose et du xylose par la Méthode Cryoscopique de *Raoult*. (*Ibid.*, p. 3508.)

Le tableau ci-après donne les poids moléculaires qui ont été trouvés directement par ma méthode cryoscopique pour un certain nombre de corps en dissolution étendue :

TABLEAU D

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
SELS ALCALINS.			
Potasse	$KOH = 56$	Eau.	Rüdorff, Raoult.
Soude	$NaOH = 40$	Eau.	Rüdorff, Raoult.
Lithine	$LiOH = 40$	Eau	Raoult.
Oxyde de thallium	$TlOH = 221$	Eau.	Raoult.
— de cœsium	$CsOH = 149,6$	Eau.	Raoult.
— de rubidium	$RbOH = 102,4$	Eau.	Raoult.
Nitrate de potasse	$K.NO^3 = 101$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de soude	$Na.NO^3 = 85$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— d'ammoniaque	$Am.NH^3 = 80$	Eau.	Raoult.
— d'argent	$Ag.NO^3 = 170$	Eau.	Raoult.
Chlorate de potasse	$K.ClO^3 = 122,5$	Eau.	Raoult.
Perchlorate de soude	$Na.ClO^4 = 122,5$	Eau.	Raoult.
— d'ammoniaque	$Am.ClO^4 = 116,5$	Eau.	Raoult.
Permanganate de potasse	$K.MnO^4 = 158,2$	Eau.	Raoult.
— de soude	$Na.MnO^4 = 114$	Eau.	Raoult.
Formiate de potasse	$K.CHO^2 = 84$	Eau, ac. formique.	Raoult.
Acétate de potasse	$K.C^2H^3O^2 = 98$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— de soude	$Na.C^2H^3O^2 = 82$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— d'ammoniaque	$Am.C^2H^3O^2 = 77$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
Chlorure de potassium	$KCl = 74,5$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de sodium	$NaCl = 58,5$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de lithium	$LiCl = 42,5$	Eau.	Raoult.
— de cœsium	$CsCl = 150,5$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— d'ammonium	$AmCl = 53,5$	Eau.	De Coppet, Raoult.
Bromure de potassium	$KBr = 118$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de sodium	$NaBr = 103$	Eau.	De Coppet, Raoult.
Iodure de potassium	$KI = 166$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de sodium	$NaI = 150$	Eau.	De Coppet, Raoult.
Cyanure de potassium	$KCy = 65$	Eau.	Raoult.
Fluorure de potassium	$KFl = 58$	Eau.	Raoult.
Sulfocyanure de potassium	$KCyS = 97$	Eau.	Raoult.
Sulfhydrate de sulfure de sodium	$Na.H.S = 56$	Eau.	Raoult.
Hyposulfite de soude	$Na^2.S^2O^3 = 158$	Eau.	Raoult.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMBLOYÉ	AUTEUR
(Suite des sels alcalins.)			
Sulfite de potassium..	$K^2.SO^3 = 158$	Eau.	Raoult.
Sulfate de potassium	$K^2,SO^4 = 174$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— de sodium....	$Na^2,SO^4 = 142$	Eau.	De Coppet, Raoult.
— d'ammonium..	$Am^2.SO^4 = 132$	Eau.	De Coppet, Raoult.
Séléniate d'ammonium.	$Am^2,SeO^4 = 178$	Eau.	Raoult.
Chromate de potassium	$K^2.CrO^4 = 194,5$	Eau.	Rüdorff, Raoult.
Bichromate de potassium.....	$K^2,Cr^2O^7 = 298$	Eau.	Raoult.
Tungstate de sodium .	$Na^2,WO^4 = 294$	Eau.	Raoult.
Nitroprussiate de soude	$Na^2FeCy^5.NO = 294$	Eau.	Raoult.
Carbonate de potassium	$K^2,CO^3 = 138$	Eau.	Despretz, Raoult.
— de sodium..	$Na^2,CO^3 = 106$	Eau.	De Coppet, Raoult.
Tartrate neutre de potassium...	$K^2.C^4H^4O^6 = 226$	Eau.	Raoult.
Platinocyanure de potassium...	$K^2.PtCy^4 = 379,4$	Eau.	Raoult.
Phosphate trisodique.	$Na^3,PhO^4 = 164$	Eau.	Raoult.
Ferricyanure de potassium....	$K^3,FeCy^6 = 329,3$	Eau.	Raoult.
Cobalticyanure de potassium. .	$K^3,CoCy^6 = 331,8$	Eau.	Raoult.
Pyrophosphate de soude.....	$Na^4.Ph^2O^7 = 266$	Eau.	Raoult.
Ferrocyanure de potassium...	$K^4.FeCy^6 = 422$	Eau.	Raoult.
COMPOSÉS MIMÉRAUX NON SALINS.			
Chlore.....	$Cl = 35,5$	Eau.	Back. Roozeboom.
Brôme	$Br^2 = 80 \times 2$	Eau, ac. acétique.	Paterno' et Nasini.
Iode..... ..	$I^2 = 127 \times 2$	Benzine.	Paterno' et Nasini.
Soufre.....	$S^6 = 32 \times 6$	Benzine.	Psterno' et Nasini.
Phosphore	$Ph^3 = 31 \times 3$	Benzine.	Paterno' et Nasini.
Acide hypoazotique..	$Az^2O^4 = 92$	Acide acétique.	Ramsay.
— sulphydrique ..	$H^2S = 34$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— sulfureux.....	$SO^2 = 64$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
Amonniaque.... . ..	$AzH^3 = 17$	Eau.	Rüdorff, Raoult.
CHLORURES ET BROMURES MINÉRAUX.			
Chlorure phosphoreux.	$PhCl^3 = 137,5$	Benzine.	Raoult.
— phosphorique.	$PhCl^5 = 208,5$	Benzine.	Raoult.
— arsenieux....	$AsCl^3 = 181,5$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
— antimonieux .	$SbCl^3 = 228$	Benzine.	Raoult.
— de soufre.....	$S^2Cl^2 = 135$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
— de bore.....	$BoCl^3 = 117,5$	Benzine.	Raoult.
— de silicium....	$SiCl^4 = 170$	Benzine.	Raoult.
— stannique.....	$SnCl^4 = 260$	Acide acétique, benzine.	Raoult.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
(Suite des chlorures et bromures minéraux.)			
Bromure stannique ..	$SnBr^4 = 438$	Acide acétique,	Raoult.
Chlorure de titane...	$TiCl^4 = 192$	Benzine, thymol.	Raoult.
Sulfure de carbone...	$CS^2 = 76$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
Aluminium éthyle....	$Al^2Et^6 = 228$	Brom.d'Ethylène.	Louïse et Roux.
Stannéthyle	$4(C^2H^5)Sn = 234$	Benzine.	Raoult
Plombo tétréthyle....	$PbEt^4 = 323$	Benzine.	Raoult.
Mercuréthyle.	$2(C^2H^5).Hg = 258$	Benzine, Brom. d'Ethylène	Raoult, Louïse et Roux.
Mercure phényle....	$2(C^6H^5).Hg = 354$	Benzine, brom. d'Ethylène.	Raoult, Louïse et Roux.
— amyle..... .	$2(C^5A^{11}).Hg = 342$	Brom. d'Ethylène.	Louïse et Roux.
HYDROCARBURES			
Chloroforme.....	$CHCl^3 = 119,5$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
Iodoforme.....	$CHI^3 = 394$	— acétique, benzine.	Paterno', Klobukow
Tetrachlorure de carbone.....	$CCl^4 = 154$	Benzine, acide acétique.	Raoult.
Hydrure d'hexyle.. .	$C^6H^{14} = 86$	Benzine.	Raoult.
Amylène.....	$C^6H^{10} = 70$	Benzine.	Raoult.
Chlorure d'Ethylène.	$C^2H^4Cl^2 = 99$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
Bromure d'Ethylène .	$C^2H^4Br^5 = 188$	— acétique, benzine..	Raoult.
Térébenthine..	$C^{10}H^{16} = 136$	— acétique, benzine.	Raoult.
Benzine.....	$C^6H^6 = 78$	Acide acétique.	Raoult, Hentschel, Beekmann
Nitro-benzine.....	$C^6H^5NO^2 = 123$	Benzine, acide acétique.	Raoult, Hentschel, Beckmann
p – Dibromo-benzine.	$C^6H^4B^2 = 236$	Naphtaline.	Eykman.
Benzine hexachlorée.	$C^6Cl^6 = 285$	Naphtaline.	Eykman.
m. Dinitro-benzine...	$C^6H^4.2NO^2 = 168$	Naphtaline.	Fabinyi.
Toluène.....	$C^6H^5CH^3 = 92$	Benzine, acide acétique.	Raoult.
Naphtaline.....	$C^{10}H^8 = 128$	Ac. acét., benzine, phénol	Raoult, Beckmann, Eykman.
Stilbène	$2(C^6H^5CH) = 180$	Naphtaline.	Eykman.
Authracène.....	$C^{14}H^{10} = 178$	Benz., naphtaline.	Raoult.
Phénanthrène	$C^{14}H^{10} = 178$	Naphtaline.	Fabinyi.
Sesquiterpène	$C^{15}H^{24} = 204$	Phénol.	Eykman.
ALCOOLS			
Alcool méthylique...	$CH^4O = 32$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— éthylique	$C^2H^6O = 46$	Eau, ac. acétique.	Raoult, Beckmann.
— isobutylique...	$C^4H^{10}O = 74$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— amylique	$C^5H^{12}O = 88$	Acide acétique.	Raoult.
— allylique.	$C^3H^6O = 58$	Acide acétique.	Raoult.
— benzylique....	$C^6H^5.CH^2OH = 108$	Acide acétique.	Raoult.
Bornéol	$C^{10}H^8O = 154$	Acide acétique, benzine.	Beckmann.
Benzhydrol.....	$2(C^6H^5)CHOH = 184$	Benzine, acide acétique.	Beckmann.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
(Suite des alcools.)			
Glycol	$C^2H^6O^2 = 62$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
Glycérine	$C^3H^8C^3 = 92$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
Di — Epichlorhydrine.	$2(C^3H^6ClO) = 185$	Acide acétique, benzine.	Raoult.
Erythrite	$C^4H^64(OH) = 122$	Eau.	Raoult.
Mannite	$C^6H^{14}O^6 = 182$	Eau.	Raoult, Brown et Morris.
Inosite	$C^6H^{12}O^6 = 180$	Eau.	Maquenne.
Dulcite	$C^6H^{14}O^6 = 182$	Eau.	Paterno' et Nasini.
Sorbite	$C^6H^{14}O^6 = 182$	Eau.	Raoult, Brown et Morris.
Gucose (droit)	$C^6H^{12}O^6 = 180$	Eau.	Brown et Morris.
Sucre interverti	$C^6H^{12}O^6 = 180$	Eau.	Raoult, Brown et Morris.
— de canne	$C^{12}H^{22}O^{11} = 342$	Eau.	Raoult, Brown et Morris.
— de lait	$C^{12}H^{22}O^{11} = 342$	Eau.	Raoult, Brown et Morris.
Maltose	$C^{12}H^{22}O^{16} = 442$	Eau, phénol.	Brown et Morris, Eykman.
Arabinose	$C^5H^{10}O^5 = 150$	Eau.	Brown et Morris.
Raffinose	$C^{18}H^{82}O^6,5H^2O = 594$	Eau.	Brown et Morris, Tollens.
PHÉNOLS			
Phénol	$C^6H^6O = 94$	Eau, ac. acétique	Raoult, Arrhénius, Beckmann
o — Nitro-phénol	$C^6H^4OH.NO^2 = 139$	Naphtaline.	Fabinyi.
m — Dinitro-phénol	$C^6H^42NH^2 = 168$	Naphtaline.	Fabinyi.
Acide picrique	$C^6H^2.OH.3NO^2 = 229$	Ac. acét., benz. naphtal.	Raoult, Fabinyi
α — Dinitro-phénol	$C^6H^3.OE.2NO^2 = 184$	Naphtaline.	Fabinyi.
Tribromo-phénol-oop.	$C^6H^2.OH.Br^3 = 331$	Benzine, acide acétique.	Paterno'.
Ethyl-phénol	$C^6H^4.C^2H^5.OH = 122$	— acide acétique.	Paterno'.
Acétyl-phénol	$C^6H^4.C^2H^3OoH = 136$	— acide acétique.	Paterno'.
Benzyl-phénol	$C^6H^4C^6H^5.OH = 170$	— acide acétique.	Paterno'.
Paracrésol	$C^6H^4.CH^3.OH = 108$	— acide acétique.	Paterno'.
Thymol	$C^{10}H^{13}.OH = 150$	— naphtaline, phénol	Raoult, Eykman.
Nitro-thymol	$C^{10}H^{12}NO^2\ OH = 195$	Benzine, phénol	Paterno' Eykman.
Menthol	$C^{10}H^{19}.OH = 156$	Naphalin^e, phénol	Eykman, Gladstone
Pyrogallol	$C^6H^6O^3 = 126$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
α — Naphtol	$C^{10}H^7OH = 144$	Naphtaline.	Eykman.
β — Naphtol	$C^{10}H^7OH = 144$	Naphtaline.	Eykman.
Chavicol	$C^9H^{10}O = 134$	Phénol.	Eykman.
Methyl-chavicol	$C^{10}H^{12}O = 148$	Phénol.	Eykman.
Ethyl-chavicol	$C^{11}H^{14}O = 162$	Phénol.	Eykman.
Anethol	$C^{10}H^{12}O = 148$	Phénol, naphtal.	Eykman, Gladstone
Eugénol	$C^{10}H^{12}O^2 = 164$	Phénol.	Eykman.
Ethyl-eugénol	$C^{12}H^{16}O^2 = 192$	Phénol.	Eykman.
Guajacol	$C^7H^8O^2 = 124$	Phénol.	Eykman.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
ALDÉHYDES			
Formaldéhyde	$CH^2O = 30$	Eau, ac. acétique.	Tollens, F. Mayer.
Aldéhyde	$C^2H^4O = 44$	Eau, ac. acétique, benzine	Raoult.
Chloral	$C^2HOCl^3 = 147,5$	Acide acétique, benzine.	Raoult, Beckmann.
Hydrate de chloral	$C^2HCl^3O,H^2O = 165,5$	Eau, benzine.	Raoult, Beckmann.
Alcoolate de chloral	$CCl^3.CH.OH.OC^2O^5 = 194$	Benzine.	Beckmann
Paraldéhyde	$3(C^2O^3O) = 132$	Benz., ac. acétiqu^e	Paterno' et Nasini, Hentschel.
Hydrate de bromal	$CCl^3.CH.2(OH) = 166$	Benzine.	Beckmann.
Aldéhyde benzoïque	$C^7H^6O = 106$	Ac. acétiqu^e, benz	Raoult.
Camphre	$C^{10}H^{16}O = 152$	Benz., ac. acét., naphtal.	Raoult, Eykman.
Benzile	$2(C^6H^5.CO) = 210$	Benzine.	Beckmann.
ACÉTONES			
Acétone	$C^3H^6O = 58$	Eau, ac. acétique., benz.	Raoult, Beckmann.
Valérone	$C^9H^{18}O = 142$	Benzine.	Raoult.
Acétophénone	$C^6H^5,CO,CO^3 = 120$	Benz., ac. acét., naphtal.	Beckmann, Eykman.
Benzo-phénone	$(2C^6H^5).CO = 182$	Benz., ac. acétiqu^e	Beckmann.
Anthraquinon	$C^6H^4.2CO.C^6H^4 = 208$	Naphtaline.	Fabinyi.
Piperonal	$C^6H^3.COH.CO^2H^2 = 150$	Naphtaline.	Fabinyi.
OXIMES			
Acétoxime	$2(CH^3).CNOH = 73$	Ac. acétique, eau.	Beckmann.
Benzaldoxime	$C^6H^5.CHNOH = 121$	Benz., ac. acétiqu^e	Beckmann.
Acétophénoxyme	$C^6H^5.C.CH^3.NOH = 135$	Acide acétique.	Beckmann.
Benzophénonoxyme	$2(H^6H^5).CNOH = 197$	Benz., ac. acétiqu^e	Beckmann.
Camphroxime (droit)	$C^{10}H^{16}.NOH = 167$	Acide acétique.	Beckmann.
Camphroxime (gauche.	$C^{10}H^{16}.NOH = 167$	Acide acétique.	Beckmann.
Benzaldoxime étylique	$C^6H^5.CH{\cdot}NOC^2H^5 = 149$	Benz., ac. acétiqu^e	Beckmann.
α — Diphénylglyoxime diacétylé.	$C^{18}H^{16}N^2O^4 = 324$	Acide acétique.	V. Meyer et Auwers
β — Diphénylglyoxime diacétylé.	$C^{18}H^{16}N^2O^4 = 324$	Acide acétique.	V. Meyer et Auwers
ACIDES			
Acide cyanhydrique	$HNC = 27$	Eau.	Raoult.
— formique	$CH^2O^2 = 46$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— acétique	$C^2H^4O^2 = 60$	Eau.	Raoult.
— trichloracétique.	$CCl^3.CO^2H = 164$	Acide acétique.	Raoult.
— butyrique	$C^4H^8O^2 = 88$	Eau, ac. acétique.	Raoult.
— valérique	$C^5H^{10}O^2 = 102$	Acide acétique.	Raoult.
— benzoïque	$C^6H^5.CO^2H = 122$	Acide acétique, phénol.	Raoult, Beckmann, Eykman.
— salicylique	$C^6H^4.OH.CO^2H = 138$	Acide acétique.	Raoult.
— lactique	$C^3H^4O^3 = 90$	Eau.	Raoult.
— sylvique	$C^{20}H^{30}O^3 = 318$	Phénol.	Eykman.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
(Suite des acides.)			
Acide cinnamique . . .	$C^6H^5.2CH.CO2H = 148$	Phénol.	Eykman.
— metacopahuvique	$C^{22}H^{34}O^4 = 362$	Phénol.	Eykman.
— cuminique	$C^6H^4.CH.2CH^3.CO^2H = 164$	Phénol.	Eykman.
— anisique	$C^6H^4.OCH^3.CO2H = 152$	Phénol.	Eykman.
— skimmique	$C^7H^{10}O^5 = 174$	Phénol, ac. acétique, eau.	Eykman.
— succinique	$2(CO^2H.CH^2) = 118$	Phénol.	Eykman.
— chinovique	$C^{24}H^{38}O^4 = 390$	Phénol.	Eykman.
— malique	$C^4H^6O^4 = 134$	Eau.	Raoult.
— tartrique	$C^4H^6O^6 = 150$	Eau.	Raoult.
— paratartrique . . .	$C^4H^6O^6 = 150$	Eau.	Raoult.
— fumarique	$2(CH.CH^2H) = 116$	Eau.	Paterno' et Nasini, Raoult.
— maléïque	$C^4H^4O^4 = 116$	Eau.	Paterno' et Nasini, Raoult.
— camphorique . . .	$C^{10}H^{16}O^4 = 200$	Acide acétique.	Raoult.
— citraconique	$C^5H^6O^4 = 130$	Eau.	Paterno' et Nasini.
— itaconique	$C^5H^6O^4 = 130$	Eau.	Paterno' et Nasini.
— mésaconique	$C^5H^6O^4 = 130$	Eau.	Paterno' et Nasini.
— citrique	$C^6H^8O^7 = 192$	Eau.	Raoult.
— lapacique	$C^{15}H^{14}O^3 = 244$	Benzine.	Paterno' et Nasini.
— lapacone	$C^{15}H^{14}O^3 = 244$	Benzine.	Paterno' et Nasini.
Anhydride acétique . . .	$C^4H^6O^3 = 102$	Ac. acétiq., benz.	Raoult.
— benzoïque . . .	$2(C^6H^5.CO).O = 226$	Benz,. ac. acétique	Perkin, Beckmann.
— succinique . . .	$2(CH^2.CO).O = 100$	Acide acétique.	Perkin.
— pyrotartrique	$C^5H^4O^8 = 132$	Acide acétique.	Perkin.
— maléique	$C^4H^2O^3 = 98$	Acide acétique.	Perkin.
— citraconique . .	$C^5H^4O^3 = 112$	Acide acétique.	Perkin.
ACÉTALS			
Acétal	$CH^3.CH.2(OC^2H^5) = 188$	Eau, benzine, ac. acétique.	Beckmann.
Acétal dibenzoïque de la sorbite.	$C^{20}H^{10}O^6 = 358$	Acide acétique.	Raoult.
Benzoïne	$C^6H^5.OH.CH.CO.C^6H^5 = 212$	Naphtaline.	Fabinyi.
ÉTHERS			
Chlorure de Méthyle . .	$CH^3Cl = 40,5$	Acide acétique.	Raoult.
Iodure de Méthyle . . .	$CH^3I = 142$	Benz., ac. acét. . .	Raoult.
Chlorure d'Ethyle . . .	$CH^3.CH^2Cl = 64,5$	Acide acétique.	Raoult.
Bromure d'Ethyle . . .	$CH^3.CH^2Br = 109$	Ac. acétiq., benz.	Raoult.
Iodure d'Ethyle	$C^2H^5I = 156$	Ac, acétiq., benz.	Raoult.
Sulfure d'Ethyle	$2(C^2H^5,5 = 122$	Benzine.	Raoult.
Oxyde d'Ethyle (éther).	$(C^2H^5).O = 74$	Eau, ac. acétique, benzine.	Raoult.
Cyanure de Méthyle . .	$NC.CH^3 = 41$	Acide acétique.	Raoult.
Cyanure d'Ethyle	$NC.C^2H^5 = 55$	Acide acétique.	Beckmann, Raoult.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
(Suite des éthers.)			
Formiate de Méthyle perchloré..	$C^2Cl^4O^2 = 198$	Ac. acétiq., benz	Hentschel.
Formiate d'Ethyle....	$C^2H^5.CHO^2 = 74$	Benz., ac. acétiq.	Raoult.
Formiate de Méthyle	$HCO^2CH^3 = 60$	Benz., ac. acétiq.	Heutschel.
Acétate d'Ethyle.....	$C^2O^5.C^2H^3O^2 = 88$	Eau, benzine, acétique.	Raoult.
Acétate de Méthyle...	$CH^3.CO^2.CH^3 = 74$	Ac. acétiq., benz.	Heutschel.
Valérianate d'Ethyle.	$C^2H^5C^5H^9O^2 = 130$	Benz., ac. acétiq.	Raoult.
Sulfure d'allyle	$2(C^3H^5).S = 114$	Benzine.	Raoult.
Sulfocyanure d'allyle.	$C^3H^5.N.CS = 99$	Benzine.	Raoult.
Azotate d'Ethyle.....	$C^2H^4O,NO^2 = 91$	Benz., ac. acétiq.	Raoult.
Oxalate de Méthyle..	$2(CH^3).C^2O^4 = 118$	Benz., ac acétiq.	Raoult.
Salicylate de Méthyle.	$CH^3.C^7H^5O^3 = 152$	Benz., ac. acétiq.	Raoult.
Benzoate d'Ethyle....	$C^7H^5O^2.C^2H^4 = 150$	Benz , ac acétiq.	Raoult, Beckmann.
Phosphate triéthylique	$PhO^4.3(C^2H^5) = 182$	Benzine.	Raoult.
Borate triéthylique...	$BO^3.3)C^2H^5) = 146$	Benzine.	Raoult.
Disilicate hexétilique.	$Si^2O^7.6(C^2H^5) = 342$	Benzine.	Raoult.
Citraconate d'Ethyle..	$C^5A^4O^4.2(C^2H^5 = 186$	Acide acétique.	Perkin.
Itaconate d'Ethyle..	$C^5H^4O^4.2(C^2H^5 = 186$	Acide acétique.	Perkin.
Mésaconate d'Ethyle.	$C^5A^4O^4.2(C^2H^5 = 186$	Acide acétique.	Perkin
Succinate d'Ethyle...	$C^4H^4O^4.2(C^2H^5 = 174$	Acide acétique.	Perkin.
Maléate d'Ethyle. ...	$C^4A^2O^4.2(C^2H^5 = 172$	Acide acétique.	Perkin.
Fumarate d'Ethyle...	$C^4A^2O^4.2(C^2H^5) = 182$	Acide acétique.	Perkin.
Azobenzoate d'Ethyle.	$2(C^6H^4.N.CO^2.C^2H^5) = 236$	Benzine.	Raoult.
Azocuminate de Méthyle.....	$2C^{11}H^{13}H^2N) = 382$	Benzine.	Raoult.
Nitroglycérine.....	$(C^3H^5.3(NO^3) = 227$	Benzine.	Raoult.
Tributyrine.....	$C^{15}H^{26}O^6 = 302$	Benzine	Raoult.
Trioléïne	$C^{57}H^{104}O^6 = 884$	Benzine,	Raoult.
Phénetol...	$C^6H^5.O.C^2H^5 = 122$	Naphtal., Benz., ac. acét.	Beckman, Enykman
Asarone	$C^6H^2.C^3H^5.3OCH^3 = 208$	Naphtaline.	Fabinyi.
GLUCOSIDES			
Salicine.....	$C^{13}H^{18}O^7 = 286$	Ac. acétique, eau.	Raoult.
AMIDES			
Acétamide	$CO^3.CH,NH^2 = 59$	Eau.	Raoult.
Urée	$CO.2(NH^2) = 60$	Eau.	Raoult.
Acétanilide.....	$C^6H^4.NH.C^2H^3O = 136$	Benzine.	Raoult.
Cyanamide.....	$C.2(NH) = 42$	Eau.	Paterno' et Nasini.
Dicyanamide	$C^2.4)NH = 84$	Eau.	Paterno' et Nasini.
Benzamide	$C^7H^7NO = 121$	Phénol.	Eykman.

COMPOSÉS DISSOUS	FORMULE CHIMIQUE et POIDS MOLÉCULAIRES	DISSOLVANT EMPLOYÉ	AUTEUR
AMINES			
Ethylamine.....	$G^2H^5NH^2 = 45$	Benzine.	Raoult.
Propylamine..		Benzine.	Raoult.
Azobenzol...	$C^6H^5.N^2.C^6H^5 = 192$	Benz., naphtaline.	Raoult, Fabinyi.
Aniline	$C^6H^5.AzH^2 = 93$	Naphtaline, benzine, eau	Eykman, Raoult.
Diphénylamine	$C^6H^5AzH.C^6H^5 = 169$	Naphtaline.	Eykman, Fabinyi.
Nicotine	$C^{10}H^{14}N^2 = 162$	Eau.	Raoult.
Narcotine	$C^{22}H^{23}NO^7 = 413$	Benzine.	Raoult.
Thébaïne	$C^{19}H^{21}NO^3 = 311$	Benzine.	Raoult.
Hexametylène amine.	$C^6H^{12}N^4 = 140$	Benzine.	Tollens et Mayer.
Codéïne	$C^{18}H^{21}NO^3 = 299$	Benzine.	Raoult.
Thébaïne..... ..	$C^{19}H^{21}NO^3 = 311$	Benzine.	Raoult.
Morphine..... . .	$C^{17}H^{19}NO^3 = 285$	Acide acétique.	Klobukow.
	$C^{17}H^{19}NO^3 = 285$	Phénol.	Eykman.
Strychnine.....	$C^{22}H^{22}N^2O^2 = 346$	Phénol, acide acétique.	Eykman, Raoult.
Chelidonine.....	$C^{20}H^{19}NO^5 = 343$	Benzine.	Eykman.
Narcotine.....	$C^{22}H^{23}NO^7 = 413$	Benzine.	Raoult.
ACÉTATES D'ALCALOIDES			
Acétate d'aniline.....	$C^6H^7,C^2H^4O^2 = 139$	Acide acétique.	Raoult.
— de strychnine.	$C^{21}H^{22}N^2O^2.C^2H^4O^2 = 394$	Acide acétique.	Raoult.
— de brucine...	$C^{25}H^{30}N^2O^6 = 454$	Acide acétique.	Raoult.
— de codéïne...	$C^{18}H^{21}NO^3,C^2H^4O^2 = 359$	Acide acétique.	Raoult.
— de morphine..	$C^{17}H^{19}NO^3,C^2H^4O^2 = 345$	Acide acétique.	Klobukow.
CORPS NON CLASSÉS			
Ursone..	$C^{20}H^{30}O^2 = 304$	Phénol.	Eykman.
Aloïne..... ...	$C^{15}H^{16}O^7 = 308$	Phénol.	Eykman.
Kamaline.....	$C^{22}H^{20}O^6 = 380$	Phénol.	Eykman.
Aseberberine.....	$C^{15}H^{16}O^7 = 308$	Phénol.	Eykman.
Skimmine.....	$C^{15}H^{16}O^8 = 324$	Phénol.	Eykman.
Skimmipicrine.....	$C^{10}H^{14}O^4 = 198$	Phénol.	Eykman.
Cédrène.....	$C^{15}H^{24} = 204$	Benzine.	Gladstone et Hibbert.
Isoprène.....	$C^5H^8 = 68$	id.	id.
Caoutchine.....	$C^{10}H^{16} = 136$	id.	id.
Héveène	$C^{20}H^{22} = 262$	id.	id.
Galactose..... .	$C^6H^{12}O^6 = 180$	Eau.	Browns et Morris.
Inuline	$2(C^{36}H^{62}O^{31} = 1980$	id.	id.
Maltodextrine.. .. .	$C^{36}H^{62}O^{31} = 990$	id.	id.
Amylodextrine	$C^{87}H^{142}O^{71} = 2322$	id.	id.

Cette énumération, bien qu'incomplète (1), suffit pour montrer que l'application de ma méthode cryoscopique, à la détermination des poids moléculaires, a déjà été faite pour un nombre considérable de composés, et qu'elle a conduit à des résultats nouveaux et importants. On peut légitimement en attendre de plus grands services encore.

---

(1) Parmi les mémoires sur la cryoscopie, qui ont été publiés depuis la composition de ce travail, il faut signaler les suivants :

On the molecular weight of caoutchouc and other colloid bodies, par J -H. Gladstone et Walter Hibbert. (*Philosophical Magazine,* fifth series, nº 170, juillet 1889.)

Determination of the molecular Weights of the carbohydrates part. II. by H. Brown and Morris. (*Journal of the chemical Society*, juillet 1889.)

ADDITION

Moyen commode de produire le froid nécessaire dans les expériences cryoscopiques

On a vu, par le mémoire qui précède, que, depuis quelques années, les chimistes de tous les pays ont, à chaque instant, recours à la cryoscopie pour déterminer les poids moléculaires des corps non volatils ; mais ce n'est pas là la seule et courante application qu'on puisse en faire. J'ai fait remarquer, en effet, que l'abaissement du point de congélation et la densité des dissolutions aqueuses ne varient pas du tout de la même manière avec le degré de concentration des dissolutions et la nature des corps dissous. La mesure de l'une de ces quantités ne ferait donc pas double emploi avec l'autre. Leur considération simultanée donnerait sur la nature et le titre des dissolutions des indications très étendues et qu'on demanderait en vain à une méthode physique unique, quelle qu'elle fût. Malgré ces avantages considérables, l'application de la cryoscopie à l'analyse chimique n'est point encore entrée dans la pratique courante des laboratoires ; sans doute, parce que, jusqu'à ce jour, il n'a pas été possible de produire commodément et économiquement le froid nécessaire.

Jusqu'à présent, presque tous les chimistes qui se sont occupés de cryoscopie ont produit le froid capable d'amener la congélation au moyen de mélanges réfrigérants de glace et de sel marin ; mais on n'a pas toujours de la glace à sa disposition, et, dans tous les cas, la préparation de ces

mélanges est une préparation assez ennuyeuse. Quelques-uns ont employé dans le même but du chlorure de méthyle, corps liquide, très volatil, et qui, en se vaporisant, peut se refroidir jusqu'à 20° au-dessous de zéro ; mais ce corps est d'un prix assez élevé et on ne peut se le procurer facilement que dans les grandes villes comme Paris et Lyon. L'usage de ces divers moyens a d'ailleurs un inconvénient : celui de masquer complètement les dissolutions sur lesquelles on opère et d'empêcher de voir ce qui s'y passe. Le moyen que je vais décrire n'a aucun de ces défauts. Il est fondé sur ce fait que, si on fait passer un courant d'air dans du sulfure de carbone, on abaisse rapidement la température de ce liquide à plusieurs degrés au-dessous de zéro, même par les plus grandes chaleurs de l'été. L'appareil se compose essentiellement d'un bocal en verre *g* (fig. VI) fermé par un couvercle *f* qui livre passage à une éprouvette *c* placée verticalement l'ouverture en haut et dont le fond repose sur le fond même du bocal. L'espace annulaire compris entre ces deux vases est, en partie, rempli par du sulfure de carbone et il ne s'agit que de vaporiser ce liquide pour le refroidir et pour refroidir en même temps l'éprouvette centrale qui sert de moufle. Pour arriver à ce résultat, on a disposé dans l'intervalle des deux vases un tube de cuivre *a* deux fois recourbé à l'extérieur et qui, après avoir traversé le couvercle, descend jusqu'au fond du vase et s'y recourbe en une branche horizontale percée de petits trous. D'autre part, le couvercle livre passage à un autre tube *e* qui s'affleure en dessous et qu'on met en communication, par un tube de caoutchouc, avec une trompe aspirante. Tous les joints du couvercle sont lutés avec du plâtre.

Pour faire pénétrer le surfure de carbone dans l'appareil, on détermine une aspiration par ce dernier tube et, en même temps, on fait plonger l'extrémité descendante du

tube de cuivre *a* dans un flacon contenant du sulfure de carbone ; aussitôt ce liquide pénètre dans le bocal. Si alors on cesse d'aspirer et si toutes les parties du couvercle bouchent bien, il y peut rester longtemps sans s'évaporer sensiblement et sans même donner d'odeur dans le laboratoire.

Veut-on, à un moment donné, déterminer un abaissement de température dans cet appareil, on ouvre le robinet de la trompe aspirante, aussitôt un grand nombre de bulles d'air, sortant par les trous de la branche inférieure du tube de cuivre, traversent le sulfure de carbone, emportent avec elles une certaine quantité de vapeurs et le refroidissent. L'abaissement de température est, bien entendu, plus rapide par les temps froids que par les temps chauds ; mais, même par les plus fortes chaleurs de l'été, il peut encore l'être très suffisamment, pourvu qu'on active le courant d'air ; mais on y parvient mieux encore en plaçant l'appareil dans un bocal *h* un peu plus grand, qui l'enveloppe et qui le garantit contre un réchauffement trop rapide.

Par une chaude journée de juillet, j'ai fait passer un rapide courant d'air dans un appareil ainsi disposé ; la température qui était primitivement de 25° au-dessus de zéro est descendue en une demi-heure à 11° au-dessous de zéro. Cette dernière température est suffisamment basse pour toutes les expériences cryoscopiques.

En modérant la vitesse du courant d'air, on peut fixer, pendant plus d'une heure, la température de l'appareil à un degré quelconque compris entre ces limites.

Lors donc que l'on veut déterminer le point de congélation d'une dissolution, on place celle-ci dans une éprouvette de grandeur convenable, que l'on introduit dans l'éprouvette refroidie *c* qui sert de moufle et qui est

placée au milieu du bocal. On y place un thermomètre, un agitateur et on achève l'expérience comme d'habitude.

Comme on peut, en faisant varier la vitesse du courant d'air, obtenir une température plus ou moins basse pour ce bain, et un refroidissement plus ou moins rapide pour la dissolution, le support à vis que j'employais autrefois pour arriver à ce résultat devient inutile. L'appareil est simple, et il est toujours prêt, puisqu'il suffit de tourner le robinet de la trompe pour l'amener, en quelques instants, à une température convenable. Sa transparence permet d'observer ce qui se passe dans l'éprouvette centrale. Une disposition que chacun peut imaginer et qu'il serait superflu d'indiquer ici, permet d'évacuer au dehors l'air chargé de vapeurs de sulfure de carbone qui sort de l'appareil. Il n'y a donc pas d'odeur.

Quand, par suite de l'évaporation, le niveau du sulfure de carbone est descendu vers le tiers inférieur de la hauteur du bocal, on y introduit une nouvelle quantité de sulfure par aspiration, comme il a été dit plus haut ; ce qui est l'affaire d'une minute. L'expérience montre qu'en temps ordinaire un litre de sulfure de carbone, valant un franc, suffit pour un travail de quatre heures. On dépenserait beaucoup plus avec un mélange réfrigérant ordinaire.

Pour terminer, j'ajouterai qu'il est utile de dessécher l'air qui doit traverser le sulfure de carbone.

Il est clair que, dans cet appareil, on peut remplacer le sulfure de carbone par de l'éther. La dépense est alors un peu plus grande ; mais, par contre, l'abaissement de la température est plus rapide et plus considérable.

L'appareil complet est représenté dans la *figure* VI. On y voit :

g Bocal en verre renfermant le sulfure de carbone (diamètre : 15 centimètres ; hauteur : 20 centimètres).

f Couvercle en liège ou en cuivre fermant le bocal.

c Eprouvette centrale servant de moufle (diamètre : 5 centimètres) et destinée à recevoir l'éprouvette cryoscopique.

a Tube en cuivre amenant l'air.

e Tube d'aspiration en communication avec la trompe.

t Thermomètre.

b Très petite moufle destinée à loger un tube à essai renfermant un peu de dissolution, qui s'y congèlera de suite et servira d'amorce.

h Bocal enveloppant, servant à ralentir le réchauffement de l'appareil.

d Eprouvette cryoscopique renfermant la dissolution à congeler, un thermomètre et un agitateur.

PLANCHE I

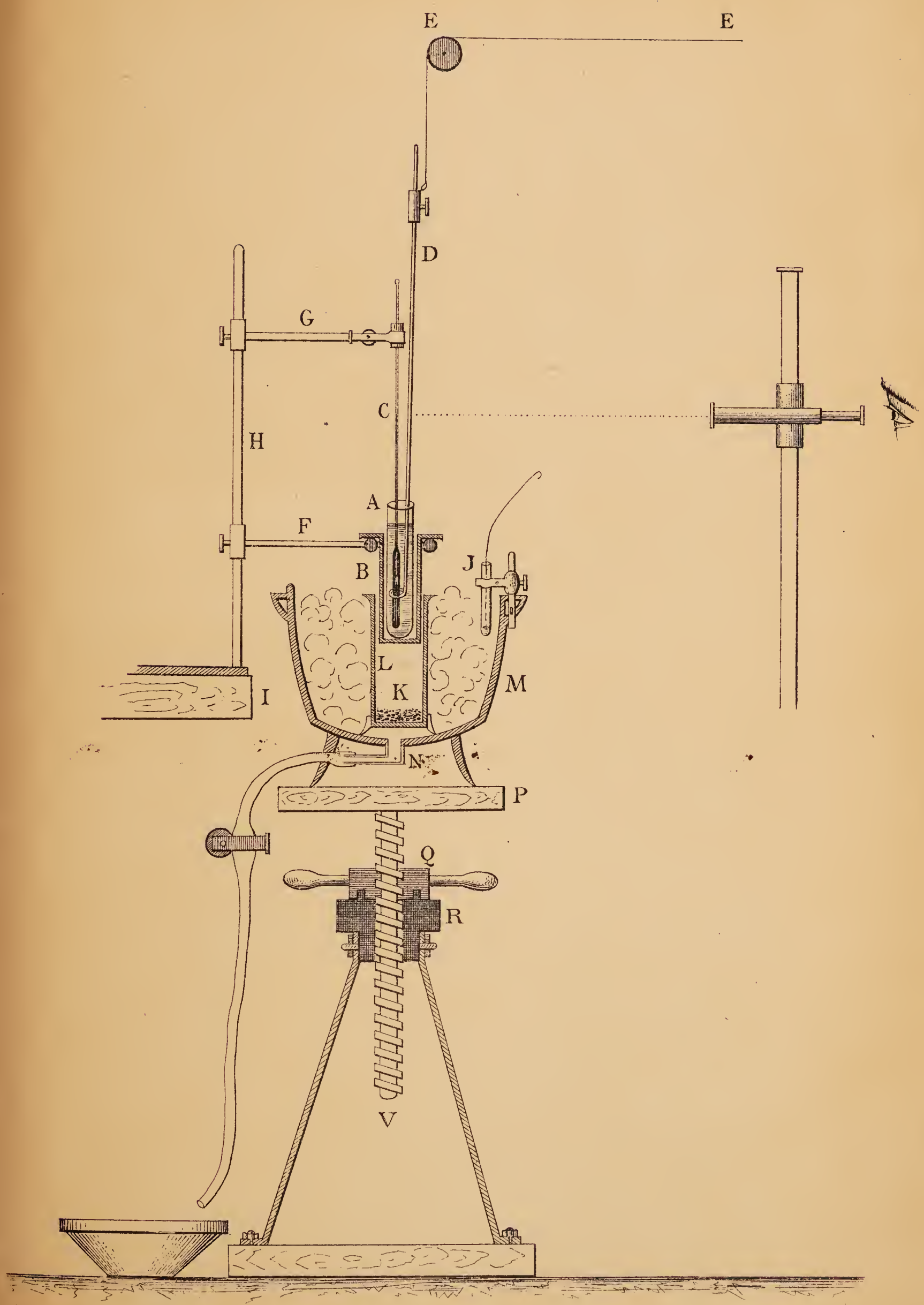

PLANCHE II

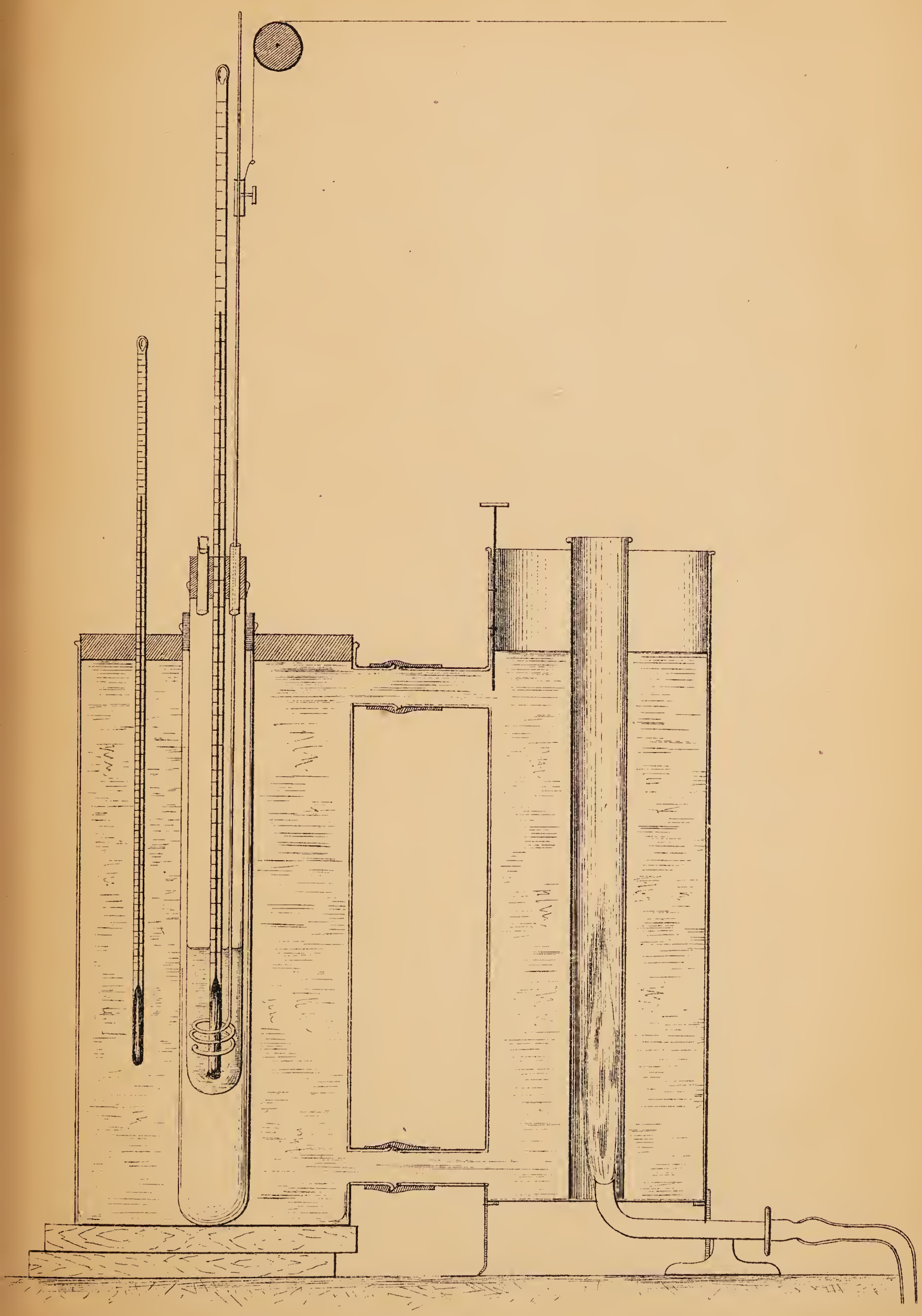

PLANCHE III

Courbes des coefficients d'abaissement apparents dans l'eau

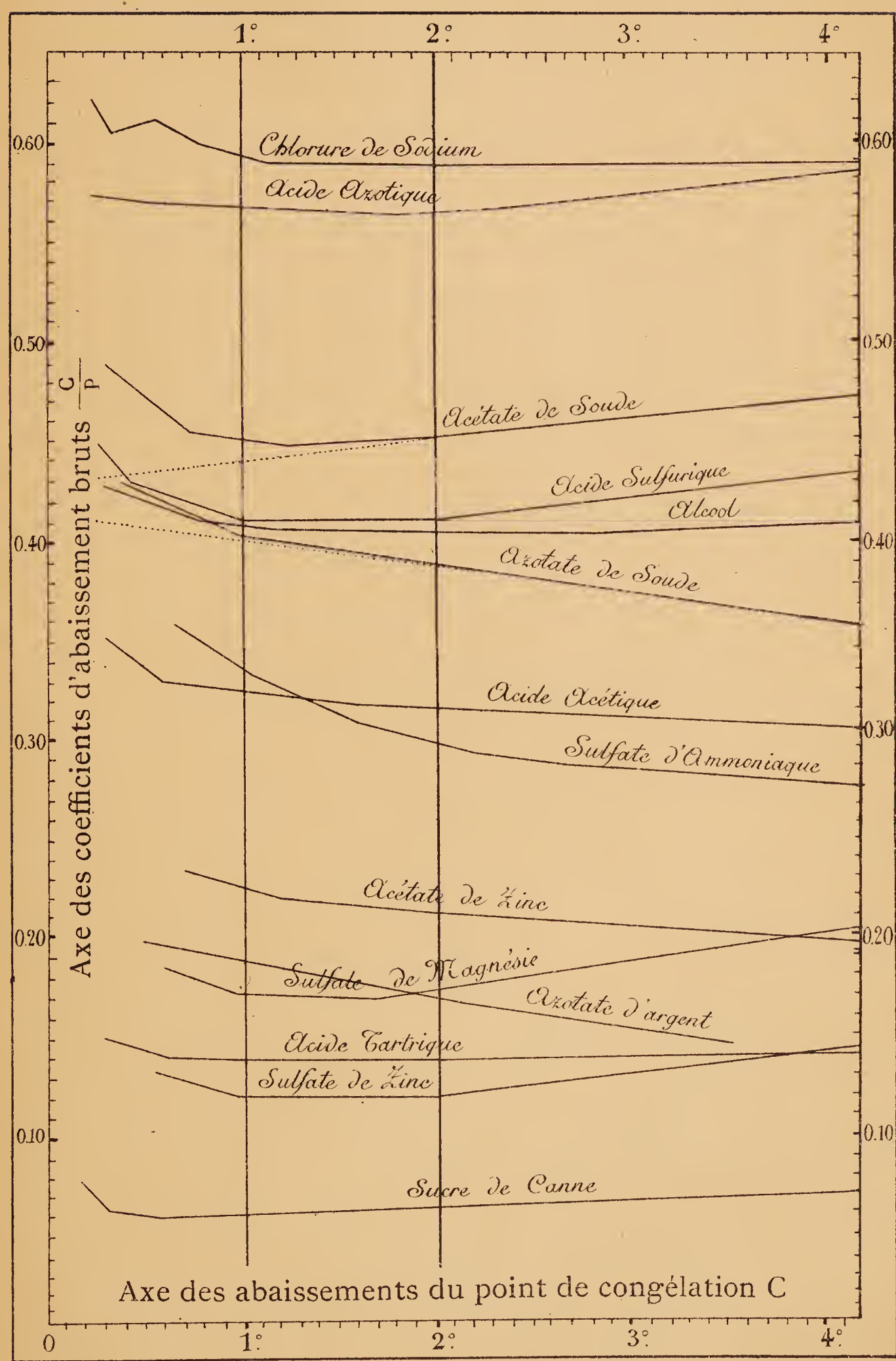

PLANCHE IV

Courbes des coefficients d'abaissement apparents dans la benzine

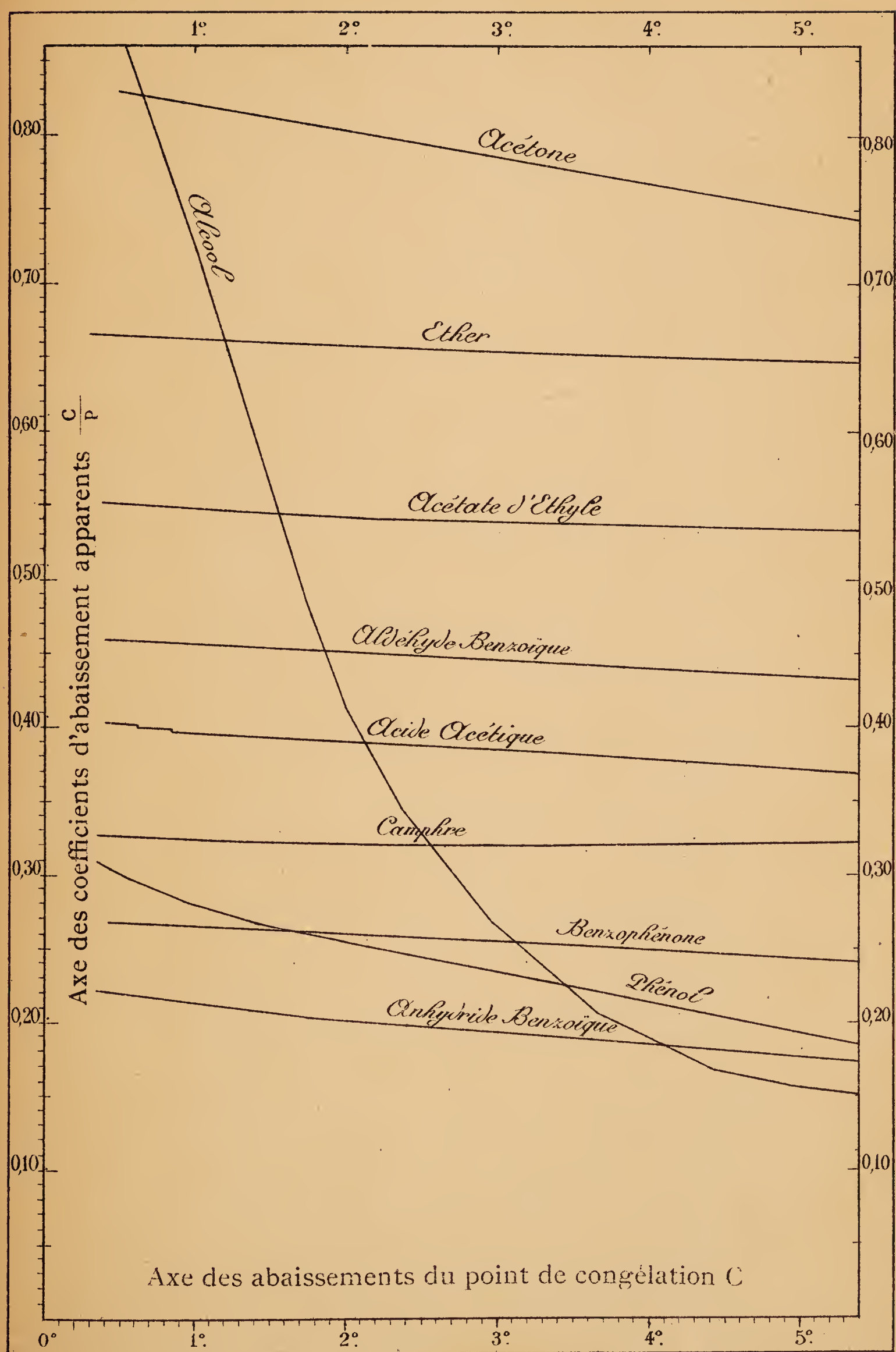

PLANCHE V

Courbes des coefficients d'abaissement apparents dans l'acide acétique

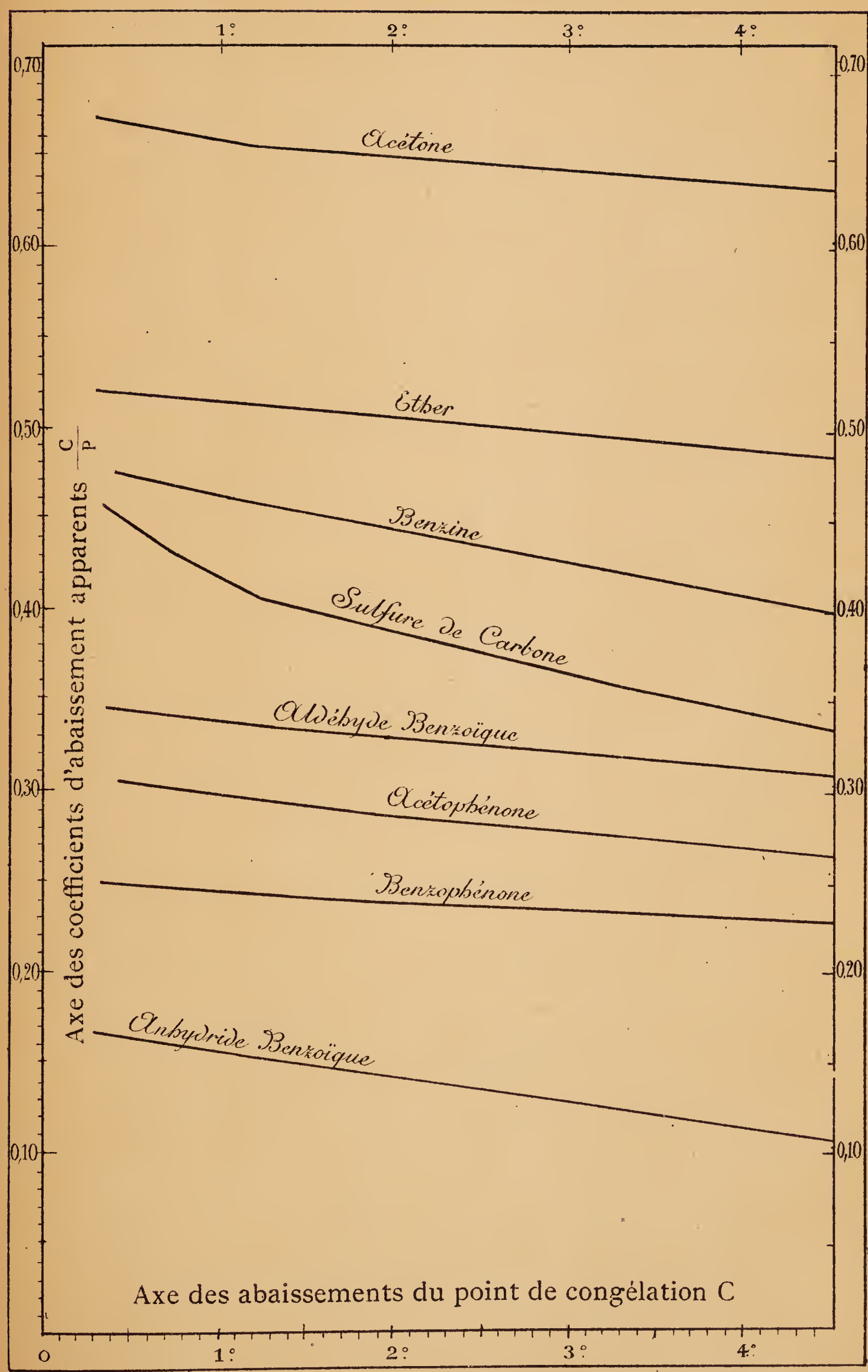
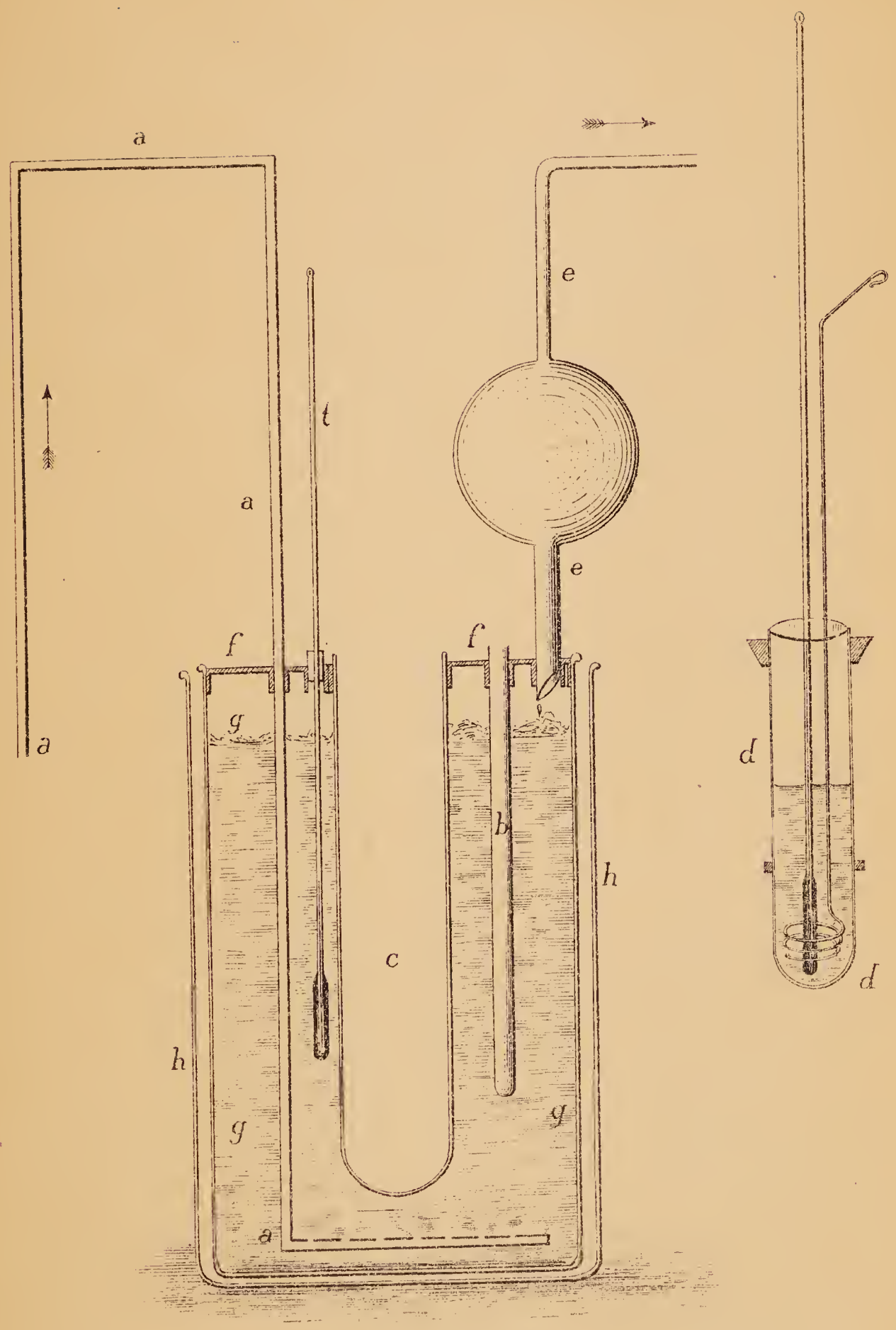
PLANCHE VI